I

Festkörper- und Strukturchemische Untersuchungen in den Systemen LiX (X = Cl,Br,I) – Methanol, Ethanol, n-Propanol, 1,2,Ethandiol, 2,2'Bishydroxymethyl-1,3-propandiol und Ethylendiamin

II

Untersuchungen an Selenophosphaten und Selenodiphosphaten(IV) von Elementen der dritten Hauptgruppe

Wilfried Welzel

Diss.
Düsseldorf
1987

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

I

Festkörper- und Strukturchemische Untersuchungen in den Systemen LiX (X=Cl,Br,I) - Methanol, Ethanol, n-Propanol, 1,2,Ethandiol, 2,2'Bishydroxymethyl-1,3-propandiol und Ethylendiamin

II

Untersuchungen an Selenophosphaten und Selenodiphosphaten(IV) von Elementen der dritten Hauptgruppe

I n a u g u r a l - D i s s e r t a t i o n

zur
Erlangung des Doktorgrades der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Düsseldorf

vorgelegt von
Wilfried Welzel
aus Goch

Düsseldorf
1987

Referent:	Prof. Dr. R. Kniep
Korreferent:	Prof. Dr. A. Rabenau
Korreferent:	Prof. Dr. H.-H. Perkampus
Tag der mündlichen Prüfung:	12. 02. 1987

I

Festkörper- und Strukturchemische Untersuchungen in den Systemen LiX (X=Cl,Br,I) - Methanol, Ethanol, n-Propanol, 1,2,Ethandiol, 2,2'Bishydroxymethyl-1,3-propandiol und Ethylendiamin

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543909_0086

Inhaltsverzeichnis

Seite

1. **Einleitung und Zielsetzung**.....3

2. **Phasenbeziehungen**

2.1. Untersuchungsmethoden.....4

2.1.1. Systeme LiX - Methanol (X=Cl,Br,I).....8
2.1.2. Systeme LiX - Ethanol (X=Cl,Br,I).....12
2.1.3. Systeme LiX - n-Propanol (X=Cl,Br,I).....16
2.1.4. Systeme LiX - Ethylenglykol (X=Cl,Br,I).....17
2.1.5. Systeme LiX - Pentaerythrit (X=Cl,Br,I).....20
2.1.6. Systeme LiX - Ethylendiamin (X=Cl,Br,I).....23

2.2. Zusammenfassung und Diskussion.....27

3. **Kristallstrukturen**

3.1. Allgemeines zur Kristallstrukturanalyse.....30

3.1.1. Kristallstruktur von LiI * 4 Methanol.....34
3.1.2. Kristallstruktur von LiCl * 2 Ethylenglykol.....37
3.1.3. Kristallstruktur von LiBr * Ethylenglykol.....44
3.1.4. Kristallstruktur von LiBr * Ethylendiamin.....49
3.1.5. Kristallstruktur von LiI * Ethylendiamin.....53
3.1.6. Kristallstruktur von LiI * 3 Ethylendiamin.....56

3.2. Zusammenfassung und Diskussion.....60

4. **Ionenleitfähigkeiten**

4.1. Messungen und Ergebnisse.....64
4.2. Beziehungen zwischen Ionenleitfähigkeiten und Kristallstrukturen.....72

5. **Zusammenfassung der Ergebnisse**.....74

6. **Anhang**

6.1. Rechenprogramme.....76
6.2. Zusammenfassung der kristallographischen Daten.....77
6.3. Röntgenpulverdaten und Röntgenpulverdiagramme.....78
6.4. Literaturverzeichnis.....87

1. Einleitung und Zielsetzung

Simon (1879), Turner & Bissett (1913),(1914) und Oschatz (1926) untersuchten bereits die Löslichkeit und Adduktbildung von Lithiumhalogeniden LiCl, LiBr und LiI in Systemen mit den einwertigen primären Alkoholen Methanol, Ethanol und n-Propanol. Isbin & Kobe (1945) beobachteten bei Löslichkeitsbestimmungen der Lithiumhalogenide in Ethylendiamin ebenfalls Adduktbildung.
Untersuchungen an LiI*4Methanol durch Schoch, Hartmann & Weppner (1986) ergaben außergewöhnlich hohe Ionenleitfähigkeitswerte bei Raumtemperatur und zeigten, daß die Verbindung bis in den Schmelzbereich im Gegensatz zu freiem Methanol nicht mit Lithium unter Wasserstoffentwicklung reagiert.

Die besonderen physikalischen und chemischen Eigenschaften von LiI*4Methanol ermöglichen den Einsatz als Festelektrolyt in galvanischen Zellen. Aus diesem Grunde wurde die Verbindungsklasse von Addukten der Lithiumhalogenide mit neutralen Lewis-Basen einer eingehenden Untersuchung unterzogen.

Zunächst ergab sich die Notwendigkeit, die Phasenbeziehungen in den Systemen LiCl(Br,I) mit repräsentativen Lewis-Basen zu klären, um u.U. weitere Phasen auffinden zu können. Als Lewis-Basen wurden die einwertigen Alkohole Methanol (CH_3OH), Ethanol (CH_3CH_2OH) und n-Propanol ($CH_3CH_2CH_2OH$) sowie die mehrwertigen Alkohole 1,2-Ethandiol ($HOCH_2CH_2OH$= Ethylenglykol) und 2,2'Bishydroxymethyl-1,3-propandiol ($C(CH_2OH)_4$ = Pentaerythrit) eingesetzt. Schließlich wurden noch die entsprechenden Systeme mit Ethylendiamin ($H_2NCH_2CH_2NH_2$) untersucht.

Die röntgenographische Ermittlung der Kristallstrukturen von Verbindungen der Systeme sollte die Möglichkeit eröffnen, die Verbindungsklasse -unter Einbeziehung bereits bekannter Kristallstrukturen von Addukten der Lithiumhalogenide- hinsichtlich systematisch auftretender Bauzusammenhänge zu un-

UNIV. LEIDEN

tersuchen. Ferner sollte versucht werden, das Ionenleitfähigkeitsverhalten der Verbindungen mit den beobachteten Kristallstrukturen zu korrelieren.

2. Phasenbeziehungen

2.1. Untersuchungsmethoden

Die zur Ermittlung der Phasenbeziehungen angewandten Präparations- und Meßmethoden werden in diesem Kapitel zusammenfassend geschildert. Ergaben sich aufgrund substanzspezifischer Eigenschaften hiervon abweichende Vorgehensweisen, ist dies an entsprechender Stelle aufgeführt.

Ausgangssubstanzen: In Tabelle 2.1. sind Angaben zur Herkunft, zum Reinheitsgrad und zur durchgeführten Vorbehandlung der eingesetzten Verbindungen zusammengefaßt. Im Falle der Lithiumhalogenide erfolgte die Überprüfung ihrer Identität thermoanalytisch und röntgenographisch. Die thermoanalytisch ermittelten Fixpunkte der organischen Komponenten sind den Phasendiagrammen zu entnehmen.

Präparatives: Die Präparationen erfolgten ausschließlich unter Inertgas. Bei Systemen oder Teilsystemen mit Festkörpern als Randkomponenten wurden diese in definierten Mengen in DTA-Ampullen mit Thermoelement-Innenführung eingewogen und am Vakuum unter gleichzeitiger Kühlung mit flussigem Stickstoff abgeschmolzen. War hingegen eine der Komponenten eine Flüssigkeit, wurde die feste Komponente vorgelegt und die flüssige Phase mittels Spritze zugegeben. An der Vakuumlinie wurde dann vor dem Abschmelzen der Ampullen jeweils durch kurzzeitiges Evakuieren bis zum Sieden der Flüssigkeit das

Tab. 2.1.: Angaben zu den verwendeten Edukten

Verbindung	Hersteller	Reinheitsgrad [%]	Vorbehandlung
LiCl	CERAC	99.8	Vak./250°C/12h
LiBr	"	99.8	"
LiI	"	98.9	"
Methanol	BAKER	> 99.5	Dest. über Mg
Ethanol	MERCK	p.A. 99.8	"
Propanol	"	" 99.5	"
Ethylenglykol	"	" 99.5	Vak. Dest.
Ethylendiamin	"	" 99	Dest. über CaH_2
Pentaerythrit	JANSSEN	98	Umkr./Ethanol Vak./150°C/12h

Inertgas weitgehend entfernt und die Flüssigkeit eingefroren. Durch Rückwiegen konnte die Zusammensetzung der Proben bestimmt werden. Der Füllungsgrad der Ampullen, mit Probenvolumina von ca. $1cm^3$ betrug ca. 80%. Anzahl und Zusammensetzungen der jeweils hergestellten Proben sind den Phasendiagrammen zu entnehmen.

DTA-Messungen: Die differenzthermoanalytische Ermittlung der Phasenbeziehungen erfolgte in Apparaturen nach Oellers (1981) unter Verwendung von Ni/CrNi-Thermoelementpaaren. Als Referenz diente Aluminiumoxid-Pulver; als Nullstelle zur Temperaturbestimmung wurde der Schmelzpunkt des Wassers bei ≃ 0°C verwendet. Die zur Gleichgewichtseinstellung der Proben notwendigen Bedingungen wurden durch Vorexperimente unter Variation der Parameter Anlaßzeit und Anlaßtemperatur ermittelt. Die Messungen bei tiefen Temperaturen waren häufig von Verglasung betroffen: nach Abkühlen der Proben wurden beim Aufheizen keine oder nur exotherme Effekte beobachtet. Die Einstellung des Gleichgewichtes konnte hier durch wiederholtes Abkühlen und Aufheizen der Proben im Temperaturintervall von -150°C bis nahe an den ersten endothermen

Effekt erreicht werden. Die Proben wurden ausschließlich in Aufheizphase mit Aufheizraten von 1.5 und 2°C/min vermessen.

Auswertung: Da in der Literatur verschiedene Methoden zur Interpretation von DTA-Kurven angegeben werden, soll das in dieser Arbeit angewandte Verfahren näher erläutert werden. Die Liquiduseffekte wurden im Maximum der ΔT-Kurven ausgewertet. Die Bestimmung der Schmelzpunkte von einphasigen Proben und die Ermittlung der Effekte im Solidusbereich erfolgte nach dem Tangentenverfahren. Hierbei wurde im linearen Bereich der ΔT-Kurve des Effektes eine Tangente angelegt und der Auftreffpunkt der Kurve auf die Tangente als Start definiert. Diese Art der Auswertung führt zu reproduzierbaren Ergebnissen, die kaum durch unterschiedliche Kristallitgröße in den Proben bzw. durch Basisverschiebung beeinflußt werden.

Röntgenpulveruntersuchungen: Zur Sicherung der thermoanalytisch ermittelten Phasenbeziehungen wurden röntgenographische Untersuchungen an Pulverproben durchgeführt.
Untersuchungen bei *tiefen Temperaturen* wurden nach der *Guinier-Simon-Technik* (Simon (1971)) auf einer Kamera von A. Simon und einer Kamera der Firma Enraf-Nonius durchgeführt. Die Proben wurden zunächst auf die Temperatur des flüssigen Stickstoffs abgeschreckt und vor der Messung der gleichen thermischen Vorbehandlung unterworfen wie auch die entsprechenden DTA-Proben (s.o.). Die Bestimmung der Änderung der Phasengleichgewichte erfolgte mit programmierter Aufheizrate. Aufnahmen mit höherer Intensität konnten durch isotherme Messungen mit stationärem Film erhalten werden.
Es zeigte sich jedoch, daß in Teilbereichen einiger Systeme die Verglasung der Proben nicht zu überwinden war. Aufnahmen von kristallinen Proben wurden durch Textur beeinträchtigt, so daß im allgemeinen gesicherte Isotypiebeziehungen nicht abgeleitet werden konnten.

Bei *Raumtemperatur* wurden die Untersuchungen nach der *Guinier-Technik* durchgführt, wobei die Systeme 621 (Registrierung auf Filmen) und 641 (Pulverdiffraktometer, Dokumentation auf Kipp & Zonen-Schreiber Bd 9) der Firma Huber zur Anwendung kamen. Die hierzu notwendigen Flachpräparate wurden durch Einbetten der Substanzen in eingefettete Folien erhalten.
Die Intensitätswerte aus den photographischen Untersuchungen wurden durch Densitometermessungen bestimmt. Die verwendete Strahlung war in allen Fällen $CuK\alpha_1$. Als externer Standard wurde Silicium gewählt.

Isotypiebeziehungen: Die weniger von Textur beeinträchtigten Röntgenpulverdiagramme ermöglichen durch Vergleich, Isotypiebeziehungen zwischen Verbindungen zuerkennen.
Bei festgestellter Isotypie und bekannter Kristallstruktur einer der isotypen Phasen wurde die Gittermetrik durch Indizierung der Röntgenpulverdiagramme bestimmt. Mit den so erhaltenen Gitterkonstanten und den Strukturparametern der bekannten Verbindung wurden dann die entsprechenden Röntgenpulverdiagramme berechnet und mit den experimentell ermittelten Daten verglichen. Es zeigte sich im allgemeinen eine gute Übereinstimmung.
Die Ergebnisse sind in den folgenden Kapiteln näher beschrieben; Röntgenpulverdaten und Abbildungen von Röntgenpulverdiagrammen sind im Anhang (Kap. 6.2.-6.3.) zusammengefaßt.

Festsetzungen: In den folgenden Kapiteln werden für Ethylenglykol bzw. Ethylendiamin die Abkürzungen *gly* bzw. *en* verwendet.

2.1.1. Systeme LiX - Methanol (X=Cl,Br,I)

Literaturübersicht: über Phasen mit **1:4**-Zusammensetzung wurden für X= Br von Oosaka & Sawaya (1950) und für X= I von Oschatz (1926) berichtet. Nach weiterführenden Untersuchungen durch Renz & Steimle (1981) schmilzt das Bromid kongruent bei 31°C. Nach Oschatz (1926) ist das Iodid bei Raumtemperatur beständig.
Phasen mit **1:3**-Zusammensetzung und X= Cl wurden von Simon (1879), mit X= Br, I von Turner & Bisset (1914) beschrieben. Oosaka (1937) bestimmte das Dystektikum der Chloridphase bei 12.9°C.
Oschatz (1926) erhielt 1:1-zusammengesetzte LiX-Methanol-Phasen (X=Cl,Br,I) durch isothermen Abbau bei tiefen Temperaturen von Phasen mit höherem Methanolgehalt.

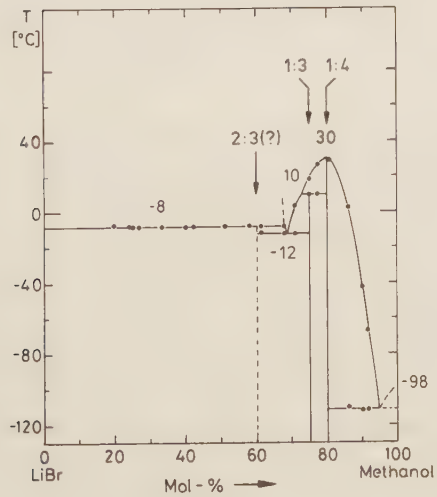
Experimentelles: Die Probenpräparation und die angewandten Untersuchungsmethoden sind im Kapitel 2.1. beschrieben. Aus den röntgenographischen Untersuchungen an Pulverproben nach der Guinier-Simon-Technik, sind in Teilbereichen der Systeme, bedingt durch Verglasung und Textur, eindeutige Aussagen nicht möglich. In den Abbildungen der Phasendiagramme werden Einphasenräume, die nicht als gesichert gelten können, gestrichelt dargestellt.

Ergebnisse: Die nach den Untersuchungen ermittelten Phasenbeziehungen in den Systemen zeigen die Abbildungen 2.1.-2.3..

LiCl-Methanol (Abb. 2.1.): Im System wurden zwei Verbindungen beobachtet. Eine bisher nicht bekannte, bei -2°C inkongruent schmelzende Phase mit **1:4**-Zusammensetzung und die **1:3**-Phase, die inkongruent bei 12°C schmilzt (Oosaka (1937): 12.9°C, kongruent). Als Beleg für das inkongruente Schmelzverhalten der 1:3-Verbindung kann die Beobachtung gelten, daß die Peritektikale der 1:4-Phase auf der LiCl-reichen Seite des Systems nach einmaligem Abkuhlen (mit ca. 5°/min.)

Abb. 2.1.: Phasenbeziehungen im System LiCl-Methanol

Abb. 2.2.: Phasenbeziehungen im System LiBr-Methanol

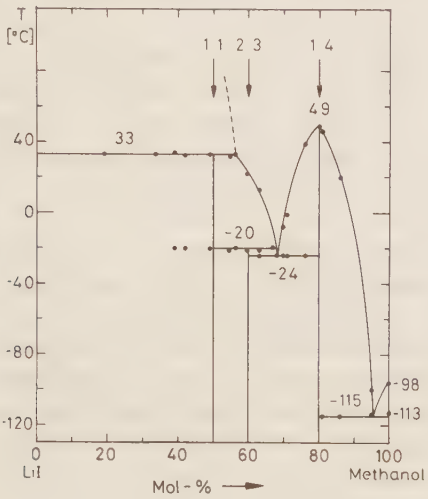


und anschließendem Aufheizen zunächst noch beobachtet wird. Erst nach mehrfachem Abkühlen und Aufheizen der Proben im Temperaturintervall von -100°C bis 5°C treten diese Effekte nicht mehr auf.

LiBr-Methanol (Abb. 2.2.): Im System existieren nach den DTA-Untersuchungen drei Phasen. Die kongruent bei 30°C schmelzende Phase mit **1:4**-Zusammensetzung (Renz und Steimle (1981): 31°C, kongruent) ist die Phase mit dem höchsten Methanolgehalt. Daran schließt sich die inkongruent bei 10°C schmelzende Phase mit **1:3**-Zusammensetzung an. Die DTA-Untersuchungen weisen auf das Vorliegen einer dritten Phase. Zusätzlich zur nur im Bereich von 75 bis 62 Mol-% Methanol zu messenden Eutektikalen bei -12°C treten ab 68 Mol-% Methanol Effekte bei -8°C auf, die bis auf die LiBr-reiche Seite des Systems beobachtet werden und dem inkongruenten Schmelzen der dritten Phase zuzuordnen sind. Aufgrund von Verglasung ist es nicht möglich, diese Phase röntgenographisch zu belegen. In Analogie zum Iodidsystem (s.u.) weist diese Phase wahrscheinlich **2:3**- Zusammensetzung auf. Das Eutektikum zwischen der 1:3- und der 2:3-Phase liegt bei -12°C und 69 Mol-% Methanol (Renz & Steimle (1981): 69 Mol-% Methanol).
Die von Oschatz (1926) als bei Raumtemperatur beständig berichtete 1:1-Phase kann nicht beobachtet werden.

LiI-Methanol (Abb. 2.3.): Die methanolreichste Phase weist 1:4-Zusammensetzung auf und schmilzt kongruent bei 49°C. Daran schließt sich eine **2:3**-Phase an. Sie schmilzt inkongruent bei -20°C. Ihr röntgenographischer Nachweis gelingt erst nach mehrfachem Abkühlen und Aufheizen einer Probe stöchiometrischer Zusammensetzung im Temperaturintervall von -70°C bis -22°C. Zwischen beiden Phasen befindet sich ein Eutektikum bei -24°C und 69 Mol-% Methanol. Als weitere Verbindung tritt im System die Phase mit **1:1**-Zusammensetzung auf. Bedingt durch das inkongruente Schmelzverhalten der 1:1-Phase, wird die Peritektikale der 2:3-Phase über das 1:1-Addukt hinaus bis auf die LiI-reiche Seite des Systems beobachtet.

Abb. 2.3: Phasenbeziehungen im System LiI-Methanol



Die Existenz einer Phase mit 1:3-Zusammensetzung, die von Turner & Bissett (1914) berichtet wurde, kann nicht bestätigt werden.

Tab. 2.2.: Kristallographische Daten der 1:4-Phasen mit Methanol.

		Gitterkonstanten [Å]		
Verbindung	Raumgruppe	a	c	
LiCl*4Methanol	$I\bar{4}$	8.784(2)	6.577(2)	P
LiBr*4Methanol	$I\bar{4}$	9.030(2)	6.572(4)	P
LiI*4Methanol	$I\bar{4}$	9.405(5)	6.554(4)	E

P: Röntgenpulveruntersuchung, E: Einkristalluntersuchung

Isotypiebeziehungen: Bei der Indizierung der Röntgenpulveraufnahmen der 1:4-Chlorid- und Bromidphasen in Analogie zum Iodid (Kristallstruktur, s. Kap. 3.1.1.) wurden auf Texturierung zurückzuführende Intensitätsdifferenzen nicht berücksichtigt. Da aber alle Linien indiziert werden konnten (s. Kap. 6.3.) ist Isotypie zwischen den 1:4-Phasen, deren kristallographische Daten in Tabelle 2.2. aufgeführt sind, anzunehmen.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß in allen Systemen LiX-Methanol **1:4**-Addukte auftreten, wobei die Schmelz- bzw. Zersetzungstemperaturen der Verbindungen mit sinkendem Molekulargewicht fallen. Phasen mit **1:3**-Zusammensetzung werden nur im Bromid- und Chloridsystem beobachtet. Die halogenidreicheren **2:3**-Phasen existieren nur im Bromid- und Iodidsystem, eine **1:1**-Phase tritt lediglich im Iodidsystem auf.

2.1.2. Systeme LiX – Ethanol (X=Cl, Br, I)

Literaturübersicht: Phasen mit **1:4**-Zusammensetzung wurden bereits durch frühere Untersuchungen nachgewiesen. Simon (1879) präparierte die Chloridphase und Turner & Bissett (1914) berichten über die Bromid- und Iodidphasen. Nach Untersuchungen von Oosaka (1937) schmilzt die Chloridphase kongruent bei 20.5°C. Bonnell & Jones (1926) ermittelten das Dystektikum der Bromidphase bei 23.8°C, und das Eutektikum zwischen dieser Phase und LiBr bei 13.2°C und 73 Mol-% Ethanol.
Durch isothermen Abbau von Phasen mit höherem Ethanolgehalt bei tiefen Temperaturen erhielt Oschatz (1926) bei Raumtemperatur beständige **1:1**-Chlorid- und Bromidphasen.

Experimentelles: Probenpräparation und Meßbedingungen sind in Kapitel 2.1. beschrieben.

Ergebnisse: Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in den Abbildungen 2.4-2.6. dargestellt.

LiCl-Ethanol (Abb. 2.4.): Das System enthält nur die bei 20°C inkongruent schmelzende Phase mit **1:4**-Zusammensetzung [Oosaka (1937): 20.5°C, kongruent]. Die Existenz einer Phase mit 1:1-Zusammensetzung [Oschatz (1926)] kann nicht bestätigt werden.

LiBr-Ethanol (Abb. 2.5.): Im System treten zwei intermediäre Phasen auf. Die kongruent bei 24°C [Bonnell & Jones (1926): 23.8°C, kongruent] schmelzende Verbindung mit **1:4**-Zusammensetzung ist dimorph; die Phasenumwandlungstemperatur liegt bei 6°C. Im Vergleich zur Hochtemperaturphase (ß) sind die Röntgenpulverlinien der Tieftemperaturphase (α) breit und diffus. Der eutektische Punkt auf der LiBr-reichen Seite des Systems liegt bei -3°C und 72 Mol-% Ethanol. Eine ethanolärmere Phase schmilzt inkongruent bei 13°C. Aufgrund des inkongruenten Schmelzverhaltens der Verbindung und der geringen Löslichkeit von LiBr in Ethanol (bei Raumtemperatur lösen sich maximal 32 Mol-% LiBr) ergibt sich eine gehemmte Gleichgewichtseinstellung in LiBr-reichen Proben. Dies hat wahrscheinlich zur Folge, daß die Effekte, die der Eutektikalen zuzuordnen sind, bis 30 Mol-% Ethanol beobachtet werden. Eine genaue Bestimmung der Zusammensetzung dieser zweiten Phase des Systems ist allein thermoanalytisch nicht möglich. In Analogie zum Iodidsystem, in dem ein 2:3-Addukt nachgewiesen wurde (s.u.), wird für das hier angesprochene Bromid ebenfalls **2:3**-Zusammensetzung angenommen.
Eine bei Raumtemperatur beständige Phase mit 1:1-Zusammensetzung [Oschatz (1926)] wird nicht beobachtet.

LiI-Ethanol (Abb. 2.6.): Die Verbindung mit **1:4**-Zusammensetzung schmilzt kongruent bei 28°C. Das Eutektikum zur LiI-

Abb. 2.4.: Phasenbeziehungen im System LiCl-Ethanol

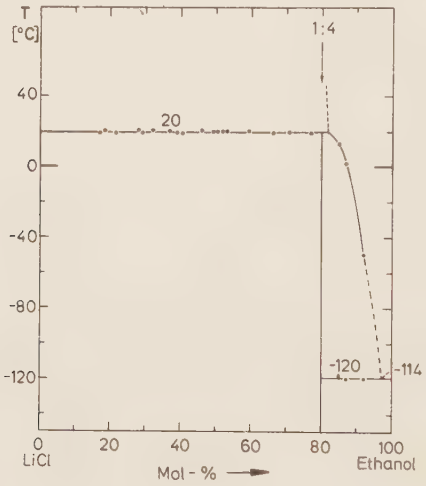


Abb. 2.5.: Phasenbeziehungen im System LiBr-Ethanol

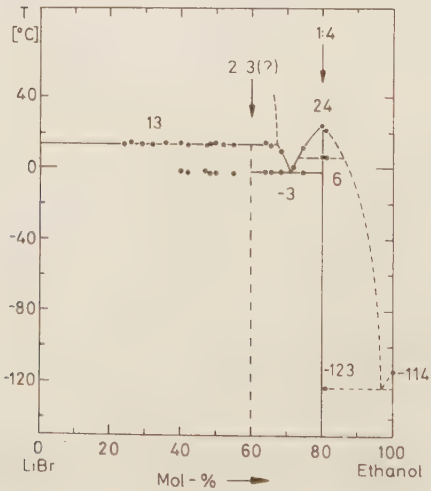
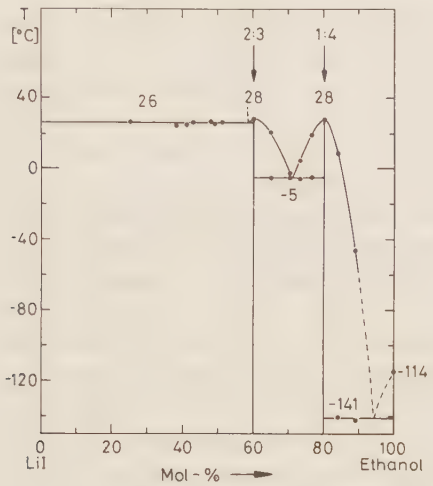


Abb. 2.6.: Phasenbeziehungen im System LiI-Ethanol



reichen Seite des Systems liegt bei -5°C und 29 Mol-% LiI. Zur LiI-reichen Seite des Systems schließt sich eine bei 28°C kongruent schmelzende Phase mit **2:3**-Zusammensetzung an. Die Eutektikale zum LiI verläuft bei 26°C; der eutektische Punkt liegt bei 58 Mol-% Ethanol.

Isotypiebeziehungen können aufgrund der bereits in Kapitel 2.1. angesprochenen Verglasungs- und Textureffekte nicht aufgezeigt werden.

Zusammenfassung: In allen Systemen werden Verbindungen mit **1:4**-Zusammensetzung beobachtet. Die Schmelztemperaturen dieser Verbindungen sinken mit abnehmendem Molekulargewicht. Ein entsprechendes Verhalten zeigen die nur im Bromid- und Iodidsystem auftretenden Phasen mit **2:3**-Zusammensetzung.

2.1.3. Systeme LiX - n-Propanol (X=Cl,Br,I)

Literaturübersicht: Nach Turner & Bisset (1914) bilden die Lithiumhalogenide mit n-Propanol jeweils ein 1:4-Addukt. Steward (1934) berichtet, daß das Chlorid bei 3°C inkongruent schmilzt. Weiterführende Untersuchungen durch Oosaka (1937) zeigten, daß das Bromid kongruent bei 35.8°C schmilzt; zwischen dieser Phase und LiBr verläuft die Eutektikale bei 7°C. Die Angaben von Turner & Bisset (1914) zur Iodidphase beschränken sich auf die Beobachtung, daß das Addukt bei 25°C aus der Schmelze kristallisiert.

Experimentelles: Präparation und thermische Vorbehandlung der DTA-Proben sind in Kapitel 2.1. beschrieben.

Ergebnisse: Die thermoanalytischen Untersuchungen waren bei allen Systemen im Bereich von 100 bis 85 Mol-% n-Propanol durch Verglasung beeinträchtigt. Im Iodidsystem konnten die Phasenbeziehungen auf der LiI-reichen Seite ebenfalls nicht mit Meßpunkten belegt werden. Aus diesen Gründen wird hier auf die graphische Darstellung der Systeme verzichtet. Im Bereich der auftretenden Verbindungen erlauben jedoch die beobachteten DTA-Effekte nach Intensitäts- und Temperaturabfolgen Aussagen zu Zusammensetzungen und Schmelzverhalten der Verbindungen.
In allen Systemen LiX-n-Propanol wurden 1:4-Addukte beobachtet. Das Chlorid schmilzt inkongruent bei 8°C [Steward (1934): 3°C, inkongruent]. Demgegenüber schmelzen die Bromid- und Iodidphasen kongruent bei 36°C [Oosaka (1937): 35.8°C, kongruent] bzw. 43°C und bilden Eutektika mit den Lithiumhalogeniden bei 10°C [Ooaska (1937): 7°C] und 33 Mol-% LiBr bzw. -19°C und 37 Mol-% LiI.

Isotypiebeziehungen: Die Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchungen (Guinier-Technik) an Pulverproben der Verbindungen legen eine Strukturverwandtschaft zwischen dem Bromid und dem Iodid nahe (s. Kap. 6.3.).

2.1.4. Systeme LiX - Ethylenglykol (X=Cl,Br,I)

Literaturübersicht: Bis heute liegen keine Literaturangaben über Verbindungsbildung in diesen Systemen vor.

Experimentelles: Die DTA-Proben (Präparation s. Kap. 2.1.) wurden 4 Tage bei 120°C angelassen. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur enthielten die Ampullen auf der *gly*-reichen Seite der Systeme unterkühlte Schmelzen. Zur Kristallisation wurden die Proben 4 Tage bei -25°C getempert. Die Gleichgewichtseinstellung der Proben mit einem *gly*-Gehalt < 66 Mol-% erfolgte durch zweiwöchiges Tempern bei 55°C.

Ergebnisse: In den Abbildungen 2.7.-9. sind die Phasenbeziehungen dargestellt.
In allen Systemen wurden Lithiumhalogenid-*gly*-Phasen mit **1:2**- und **1:1**-Zusammensetzung beobachtet. Die Chlorid- und Bromidphasen mit 1:2-Zusammensetzung schmelzen kongruent;

Abb. 2.7.: Phasenbeziehungen im System LiCl-*gly*

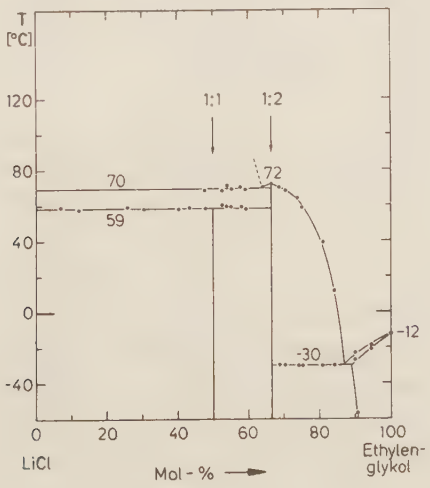


Abb. 2.8.: Phasenbeziehungen im System LiBr-*gly*

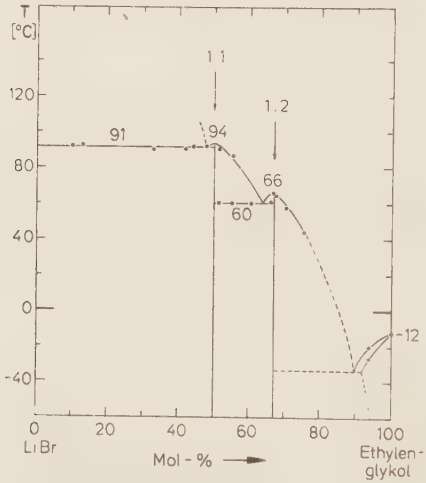
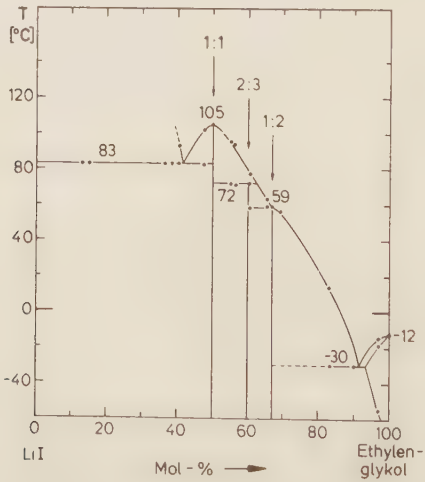


Abb. 2.9.: Phasenbeziehungen im System LiI-*gly*



beim entsprechenden Iodid liegt ein Grenzfall zwischen kongruentem und inkongruentem Schmelzverhalten vor. Die Schmelz- bzw. Zersetzungstemperaturen sinken mit steigendem Molekulargewicht der Verbindungen von 72°C über 66°C bis 59°C. Im Falle der 1:1-Bromid- und -Iodidverbindungen steigen hingegen die Schmelztemperaturen mit zunehmendem Molekulargewicht von 94°C auf 105°C. Die 1:1-Chloridphase, deren Zusammensetzung aus den Intensitätsabfolgen der DTA-Effekte abgeleitet wurde, zersetzt sich peritektoid bei 59°C.
Nur im Iodidsystem konnte die Existenz eines 2:3-Adduktes (inkongruent bei 72°C schmelzend) nachgewiesen werden.
In allen drei Systemen weist *gly* eine Phasenbreite auf. Durch Glasbildung bedingt, konnte im Bromidsystem der Teilbereich zwischen *gly* und dem 1:2-Addukt nicht hinreichend mit Meßpunkten belegt werden. Der entsprechende Bereich ist daher -wie auch bei den anderen Systemen- nur gestrichelt eingezeichnet.

Isotypiebeziehungen: Nach den Röntgenpulveruntersuchungen sind das 1:2-Chlorid und Bromid, sowie die 1:1-Bromid- und Iodidphasen isotyp (Kristallstrukturen s. Kap. 3.1.2. und 3.1.3.). Kristallographische Daten der Verbindungen sind in Tabelle 2.3. aufgeführt; Abbildungen der experimentellen und berechneten Röntgenpulverdiagramme sind in Kapitel 6.3. enthalten.

Tab. 2.3.: Kristallographische Daten isotyper Verbindungen in den Systemen LiX-*gly* (X=Cl,Br,I)

		Gitterkonstanten [Å,°]				
Verbind.	Raumgr.	a	b	c	β	
LiCl*2*gly*	C2/c	12.558(4)	12.549(4)	11.241(4)	107.08(3)	E
LiBr*2*gly*	C2/c	13.05(2)	12.89(1)	11.21(1)	107.3(1)	P
LiBr**gly*	$P2_1/n$	14.457(8)	8.891(6)	7.835(5)	92.24(5)	E
LiI **gly*	$P2_1/n$	14.75(1)	9.278(5)	8.269(9)	91.7(2)	P

P: Untersuchungen am Pulver, E: Einkristalluntersuchungen

2.1.5. Systeme LiX - Pentaerythrit (X=Cl,Br,I)

Literaturübersicht: Die Phasenbeziehungen in diesen Systemen sind bisher noch nicht untersucht worden.

Experimentelles: Zur Herstellung der DTA-Proben wurden die jeweiligen Lithiumhalogenide und Pentaerythrit vermischend gemörsert, in die Ampullen eingefüllt und am Vakuum unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff abgeschmolzen. Die Gleichgewichtseinstellung der Proben gelang zunächst durch 14-tägiges Anlassen bei 150° C. Die Proben des Chlorid- bzw. Bromidsystems mit einem Pentaerythritgehalt < 33 Mol% wurden zusätzlich noch drei Tage bei 220°C getempert. Abschließend erfolgte noch viertägiges Anlassen aller Proben bei 80°C.
Zur Darstellung der Chlorid- und Bromidphasen wurde zusätzlich ein weiterer Präparationsweg beschritten:
Mischungen aus den Randkomponenten (Lithiumhalogenide und Pentaerythrit), auf eine Gesamtmenge von 10g berechnet, wurden in 50 ml Methanol unter Rückfluß bis zur Lösung (ca. 30 Min.) gekocht. Anschließend wurden die Lösungen am Vakuum eingeengt, das restliche Methanol unter Erhitzen ($T_{max.}$= 130°C) abgezogen und vier Stunden nachgetrocknet. Zur Gleichgewichtseinstellung wurden die gemörserten, in Duranglasampullen eingeschmolzenen Rohprodukte noch zwei Tage 20° unterhalb der Zersetzungstemperaturen der Verbindungen getempert.
Die Identität der Produkte wurde durch thermoanalytische und röntgenographische Untersuchungen gesichert.

Ergebnisse: Die thermoanalytisch bestimmten Phasenbeziehungen sind den Abbildungen 2.10.-2.12. zu entnehmen.
In allen Systemen treten LiX-Pentaerythrit-Addukte mit **1:1**- und **2:1**-Zusammensetzung auf. Die Chlorid-und Bromidphasen schmelzen inkongruent mit Zersetzungstemperaturen, die bei steigendem Molekulargewicht und abnehmendem Lithiumhalogenidgehalt niedriger werden. Die Iodidphase mit 1:1 Zusammensetzung schmilzt ebenfalls inkongruent. Das 2:1-Iodid zer-

Abb. 2.10.: Phasenbeziehungen im System LiCl-Pentaerythrit

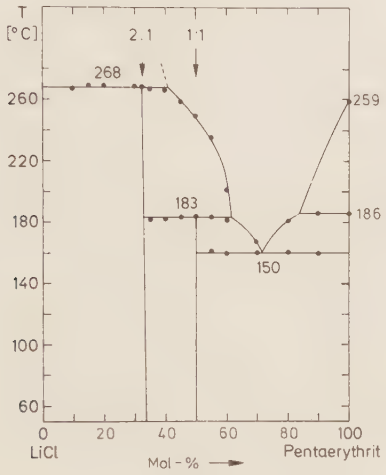


Abb. 2.11.: Phasenbeziehungen im System LiBr-Pentaerythrit

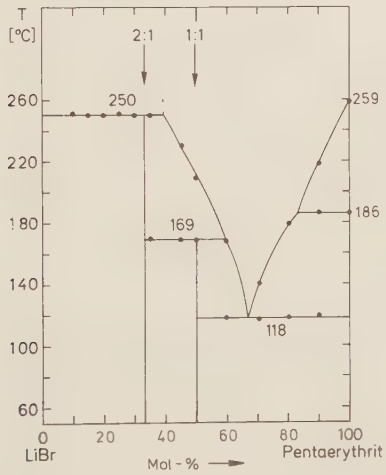
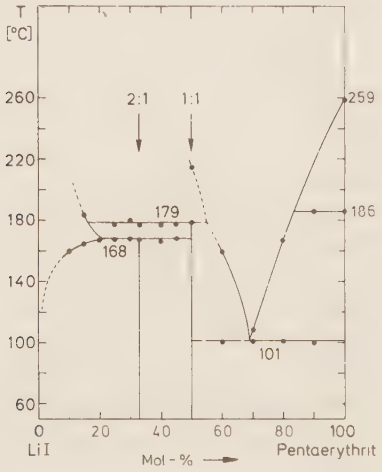


Abb. 2.12.: Phasenbeziehungen im System LiI-Pentaerythrit



setzt sich im Gegensatz zum Schmelzverhalten der Chlorid- und Bromidphasen peritektoid. Der Verlauf der Zersetzungstemperatur des 2:1-Adduktes deutet auf eine Phasenbreite des LiI. Es war jedoch nicht möglich, die Ausdehnung der Phasenbreite näher zu belegen, da die thermischen Effekte der fest-fest-Reaktionen nicht in hinreichender Stärke und Signifikanz zu beobachten waren. Die eutektischen Temperaturen sinken vom Chlorid- zum Iodidsystem (150°C,71-; 118°C,68- 101°C,69 Mol-% Pentaerythrit).

Isotypiebeziehungen: Die Rontgenpulverdiagramme (s. Kap. 6.3.) der Chlorid- und Bromidphasen mit 2:1-Zusammensetzung lassen Isotypie zwischen diesen Verbindungen vermuten.

2.1.6. Systeme LiX - Ethylendiamin (X=Cl,Br,I)

Literaturübersicht: Nach Untersuchungen von Isbin & Kobe (1945) bilden LiCl und LiBr jeweils ein 1:2- und LiI ein 1:3-Addukt mit *en*. Die Verbindungen sind bei Raumtemperatur nahezu unlöslich in *en*. Durant et al. (1967)I bestimmten die Zersetzungstemperaturen der Chlorid- und Bromidphasen visuell unter nichtkondensierten Bedingungen zu 68°C bzw. 88°C. Die Autoren führten Einkristallstrukturanalysen an den isotypen Chlorid- und Bromidphasen durch. Danach sind die Lithiumkationen in der monoklinen Kristallstruktur tetraedrisch von den Stickstoffatomen der *en*-Moleküle umgeben, mit einem *en*-Molekül als Chelatligand sowie zwei weiteren *en*-Molekülen, die zu zwei benachbarten Lithiumkationen verbrücken. Durch Fortsetzung dieses Bauprinzips resultieren gewinkelte Ketten. Die Halogenidionen sind in die Ketten eingefügt. Sie bilden schwache Wasserstoffbrücken zu vier Aminogruppen einer Kette und zu zwei Aminogruppen hierzu benachbarter Ketten.

Experimentelles: Voruntersuchungen ergaben, daß die Gleichgewichtseinstellung der aus den Randkomponenten hergestellten DTA-Proben (Präparation s. Kap. 2.1.) nicht durchgeführt werden konnte, da die meisten Ampullen während der Abreaktion aufrissen. Deshalb wurden zunächst die aus der Literatur bekannten Verbindungen (LiCl(Br)*2*en*, LiI*3*en*) präpariert. Hierzu wurden in Duranglasampullen eingeschmolzene stöchiometrische Gemische aus *en* und den jeweiligen Lithiumhalogeniden etwa 10°C unterhalb der Schmelz- bzw. Zersetzungstemperaturen der Verbindungen vier Wochen angelassen. Zur Vervollständigung der Umsetzungen mußten die Reaktionsgemische mehrmals mechanisch homogenisiert werden. Die DTA-Proben konnten dann durch Zuwaage der jeweiligen Lithiumhalogenide bzw. *en* zu den Verbindungen präpariert werden. Die Gleichgewichtseinstellung der Proben erfolgte durch Anlassen bei Temperaturen, die 20°C bis 30°C unterhalb der Schmelz- bzw. Zersetzungstemperaturen der Verbindungen lagen. Bei

Proben mit einem *en*-Gehalt ≥ 50 Mol-% betrug die Anlaßdauer eine Woche. Aufgrund der geringen thermischen Belastbarkeit der organischen Verbindung mußte die Anlaßdauer bei Proben mit einem *en*-Gehalt < 50 Mol-% auf 2 Tage beschränkt werden, da andernfalls Zersetzung der organischen Komponente zu beobachten war (Braunfärbung). Bei Temperaturen oberhalb von 150°C entwickelt *en* einen hohen Dampfdruck. Entsprechend bilden sich die 2:1-Phasen (s.u.) nicht quantitativ. Die Röntgenpulverdaten der 2:1-Verbindungen wurden über Differenzanalysen ermittelt, indem aus den Röntgenpulverdiagrammen die Linien entfernt wurden, die eindeutig den in den Systemen benachbarten Phasen zugeordnet werden konnten.

Ergebnisse: Die thermoanalytisch ermittelten Phasengleichgewichte in diesen Systemen sind in den Abbildungen 2.13.-2.15. dargestellt.

Abb. 2.13.: Phasenbeziehungen im System LiCl-*en*

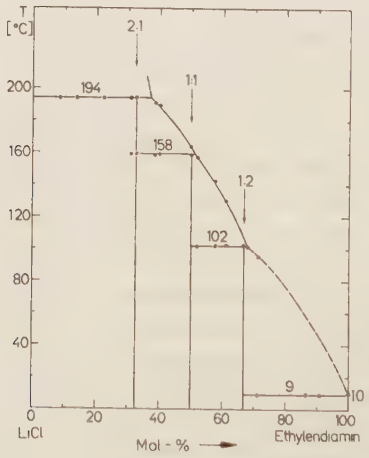


Abb. 2.14.: Phasenbeziehungen im System LiBr-*en*

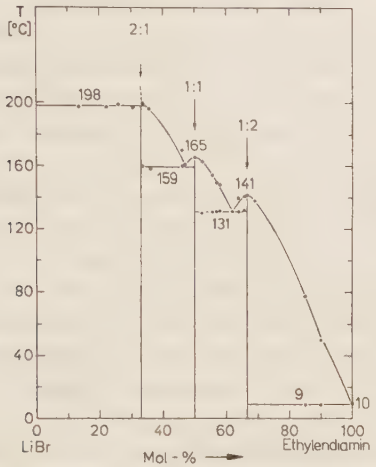
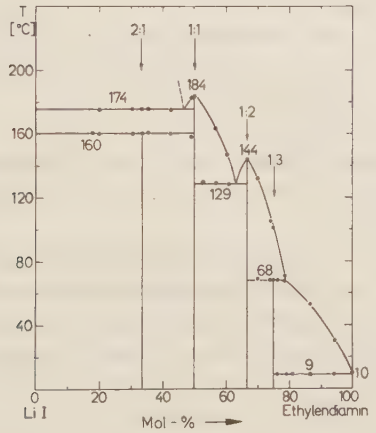


Abb. 2.15.: Phasenbeziehungen im System LiI-*en*



Nur im Iodidsystem tritt eine Phase mit 1:3-Zusammensetzung (bei 68°C inkongruent schmelzend) auf. Die Existenz von Phasen mit 1:2-, 1:1- und 2:1-Zusammensetzung kann in allen Systemen als gesichert gelten. Das Schmelzverhalten des 1:2-Chlorids ist als Grenzfall zwischen kongruentem und inkongruentem Schmelzen zu betrachten. Demgegenüber schmelzen die entsprechenden 1:2-Bromid- und Iodidphasen eindeutig kongruent. Die Schmelz- bzw. Zersetzungstemperaturen dieser Verbindungen steigen mit zunehmendem Molekulargewicht von 102°C über 141°C zu 144°C (Durant et al. (1967)I; Chlorid- und Bromidphasen :68°C, 88°C). Ähnliches Verhalten hinsichtlich ihrer thermischen Beständigkeit zeigen die 1:1-Phasen, wobei das Chlorid inkongruent bei 158°C und das Bromid bzw. Iodid kongruent bei 165°C bzw. 184°C schmelzen. Im Falle der 2:1-Verbindungen, deren Zusammensetzungen nach den Intensitätsverläufen der DTA-Effekte bestimmt wurden, schmelzen das Chlorid und Bromid inkongruent bei 194°C bzw. 198°C, das Iodid zersetzt sich peritektoid bei 160°C. Im Chloridsystem wurde aufgrund der Ungleichgewichtsbedingungen (s.o.) die Peritektikale der 1:1-Phase über die 2:1-Phase hinaus beobachtet.

In Übereinstimmung mit Isbin & Kobe (1934), wonach die *en*reichsten Phasen bei Raumtemperatur nur geringe Löslichkeit in überschüssigem Lösungsmittel aufweisen, wurden nahe an *en* entartete Eutektika gefunden.

Isotypiebeziehungen: Nach den Röntgenpulveruntersuchungen sind alle 1:2-Phasen sowie die 1:1- und 2:1-Chlorid und Bromidphasen isotyp.

Die experimentell bestimmten und die berechneten Röntgenpulverdiagramme der Verbindungen sind im Anhang (Kap. 6.3.) abgebildet. Kristallographische Daten der bisher untersuchten Verbindungen dieser Systeme sind in Tabelle 2.4. zusammengefaßt.

Tab. 2.4.: Kristallographische Daten isotyper Verbindungen in den Systemen LiX-*en* (X=Cl,Br,I).

		Gitterkonstanten				
Verbind.	Raumgr.	a [Å]	b [Å]	c [Å]	β [°]	Ref.
LiCl*en	Pnma	6.312(6)	13.97(1)	6.317(6)		[1] P
LiBr*en	Pnma	6.597(3)	14.075(6)	6.572(3)		[1] E
LiI *en	$P2_1/m$	4.959(2)	10.566(2)	6.029(2)	101.33(3)	[1] E
LiCl*2en	C2/c	8.88(4)	12.64(3)	8.10(4)	93.0(3)	[2] E
LiBr*2en	C2/c	8.99(3)	12.69(3)	8.32(4)	93.8(3)	[2] E
LiI *2en	C2/c	9.34(2)	13.06(2)	8.71(1)	93.7(4)	[1] P
LiI *3en	P31c	9.158(6)		9.625(5)		[1] E

[1]: diese Arbeit, [2] Durant et al. (1967)I

P: Röntgenpulveruntersuchung, E: Einkristalluntersuchung

2.2. Zusammenfassung und Diskussion

In Tabelle 2.5. sind die in den Systemen LiX (X=Cl,Br,I) -Methanol, Ethanol, n-Propanol, *gly*, Pentaerythrit und *en* beobachteten Verbindungen zusammengefaßt.

Verbindungen mit einwertigen Alkoholen:
In allen Systemen treten Phasen mit **1:4**-Zusammensetzung auf mit Schmelztemperaturen, die bei gegebenem Alkohol mit Zunahme des Molekulargewichts der Verbindungen ansteigen. Ein systematischer Gang der Schmelztemperaturen ist bei gegebenem Halogenid nicht zu erkennen; so schmilzt das Addukt des Chlorids mit Ethanol bei höherer Temperatur als die entsprechenden Phasen mit Methanol und n-Propanol. Bei den Bromid-

Tab. 2.5.: Beobachtete Zusammensetzungen von Verbindungen in den untersuchten Systemen. Die erste Ziffer entspricht jeweils dem Lithiumhalogenidanteil. Weitere Angaben: ?=Zusammensetzung nicht gesichert; Schmelz- bzw. Zersetzungstemperaturen in °C; Schmelz- bzw. Zersetzungsverhalten: k=kongruent, i=inkongruent, p=peritektoid ⇔=Isotypiebeziehungen; Untersuchungsmethoden: E=Einkristalluntersuchung, P=Röntgenpulveruntersuchung

Randkomponenten	LiCl	LiBr	LiI
Methanol	1:4 -2,i	⇔ 1:4 30,k,P	⇔ 1:4 49,k,E
	1:3 12,i	1:3 10,i	
		2:3? -8,i	2:3 -20,i
			1:1 33,i
Ethanol	1:4 20,i	1:4 24,k	1:4 28,k
		2:3? 13,i	2:3 28,k
n-Propanol	1:4 8,i	1:4 36,k,P	⇔ 1:4 43,k,P
gly	1:2 72,k,E	⇔ 1:2 66,k,P	1:2 59,k/i
			2:3 72,i
	1:1 59,p	1:1 94,k,E	⇔ 1:1 105,k,P
Pentaerythrit	1:1 183,i	1:1 169,i	1:1 179,i
	2:1 268,i,P	⇔ 2:1 250,i,P	2:1 168,p
en			1:3 68,i,E
	1:2 102,k/i,E*	⇔ 1:2 141,k,E*	⇔ 1:2 144,k,P
	1:1 158,i,P	⇔ 1:1 165,k,E	1:1 184,k,E
	2:1 194,i,P	⇔ 2:1 198,i,P	2:1 160,p

*Durant et al. (1967)I

und Iodidverbindungen wird das entgegengesetzte Verhalten beobachtet. Isotypie besteht zwischen dem Bromid und Iodid mit Methanol sowie zwischen dem Bromid und Iodid mit n-Propanol. Phasen mit 1:3-Zusammensetzung werden ausschließlich in den Systemen des Chlorids und Bromids mit Methanol beobachtet, wobei die Schmelztemperaturen und das Schmelzverhalten gleich sind. LiBr und LiI bilden mit Methanol und Ethanol Phasen der 2:3-Zusammensetzung. Hierbei ist zu bemerken, daß die entsprechenden Ethanolphasen deutlich höher schmelzen als die Methanolphasen. Die 1:1-Zusammensetzung wurde nur im System Iodid-Methanol beobachtet.

Verbindungen mit *gly*:
Bei den in allen Systemen auftretenden Phasen mit 1:2-Zusammensetzung steigen die Schmelztemperaturen mit sinkendem Molekulargewicht. Isotypie ergab sich zwischen den entsprechenden Chlorid- und Bromidphasen. Die inkongruent schmelzende Phase mit 2:3-Zusammensetzung tritt nur im Iodidsystem auf. In allen Systemen werden Phasen mit 1:1-Zusammensetzung beobachtet, wobei die Schmelz- bzw. Zersetzungstemperaturen mit wachsendem Molekulargewicht der Verbindungen steigen. Diese Bromid- und Iodidphasen sind isotyp.

Verbindungen mit Pentaerythrit:
In allen Systemen werden Phasen der 1:1- und 2:1-Zusammensetzung beobachtet. Im Falle der inkongruent schmelzenden Phasen steigt die Schmelztemperatur mit zunehmendem Lithiumhalogenidgehalt. Das 2:1-Iodid zersetzt sich peritektoid bei tieferen Temperaturen. Isotypie ist zwischen dem Chlorid und Bromid mit 2:1-Zusammensetzung anzunehmen.

Verbindungen mit *en*:
Die *en*-reichste Phase mit 1:3-Zusammensetzung wird nur im Iodidsystem beobachtet. Bei den isotypen 1:2-Phasen steigen die Schmelztemperaturen mit zunehmendem Molekulargewicht der Phasen. Das gleiche Verhalten bezüglich der Verläufe der Schmelztemperaturen tritt bei den Phasen der 1:1-Zusammen-

setzung auf. Isotyp sind hierbei nur die Chlorid- und Bromidphasen. Im Falle der Phasen mit 2:1-Zusammensetzung schmelzen die isotypen Bromid- und Chloridphasen inkongruent bei nahezu gleicher Temperatur; das Iodid zersetzt sich dagegen peritektoid bei tieferer Temperatur.

Signifikante Unterschiede bestehen hinsichtlich der Schmelztemperaturen der Verbindungen mit einzähnigen Liganden und den Verbindungen mit mehrzähnigen Liganden; letztere schmelzen erst bei deutlich höheren Temperaturen. Die thermische Beständigkeit der Verbindungen mit mehrzähnigen Liganden wächst im Gegensatz zu den Verbindungen mit einzähnigen Liganden mit zunehmendem Halogenidanteil der Phasen.

3. Kristallstrukturen

3.1. Allgemeines zur Kristallstrukturanalyse

Experimentelles: Geeignete Einkristalle wurden durch Kühlungskristallisation aus Schmelzen entsprechender Zusammensetzung erhalten. Die Einkristalle wurden auf das notwendige Format geschnitten, in Lindemann-Kapillaren fixiert und eingeschmolzen. Zur Beurteilung der Güte der Kristalle wurden ihr Auslöschungsverhalten im polarisierten Licht und die Ergebnisse der photographischen Voruntersuchungen (Buerger-Präzessionsaufnahmen) herangezogen. Bei den Kristallen, die auf dem Diffraktometer AED vermessen wurden, konnte die Kristallqualität zusätzlich über die Profile mehrerer ausgewählter Reflexe beurteilt werden.

Die weiteren Untersuchungen erfolgten auf den Vierkreisdiffraktometern R3, P3, P1 (Fa. Syntex) und AED (Fa. Siemens). Die Gitterkonstanten wurden bei Raumtemperatur bestimmt und der jeweilige Gittertyp durch Zentrieren symmetrieäquivalenter Reflexe abgesichert. Die kristallographischen Achsen wurden durch photographische Oszillationsaufnahmen abgesichert. Detaillierte Angaben zur Messung der Reflexintensitäten werden in den entsprechenden Kapiteln gemacht.
Um absorptionsbedingte Verfälschungen der Intensitätsdaten auszugleichen, wurde in allen Fällen eine empirische Absorptionskorrektur mit jeweils 11 Reflexen im ψ-scan ($\Delta\psi$= 10°) durchgeführt.
Die jeweiligen Raumgruppen wurden anhand der in den erhaltenen Datensätzen auftretenden systematischen Auslöschungen bestimmt.

Rechnungen: Die Rechnungen wurden unter Verwendung des Programmsystems SHELXTL durchgeführt. Die Atomformfaktoren des Lithiumkations und der Halogenidionen wurden den International Tables (1969) Vol. IV entnommen und im Falle der übrigen Elemente wurden die im Programmsystem implementierten Atomformfaktoren benutzt.
Nach der Datenreduktion konnte das Phasenproblem entweder mit Hilfe Direkter-Methoden oder nach der Patterson-Methode gelöst werden. Die hieraus erhaltenen Startmodelle wurden zur Phasierung von Fouriersynthesen der Elektronendichten verwandt, wodurch die Strukturmodelle iterativ vervollständigt werden konnten. Bei der Verfeinerung der Atomparameter galten die Reflexe mit $F > 3.9\ \sigma(F)$ als beobachtet.

Der thermischen Bewegung der Atome wurde bei isotroper Behandlung durch den Term

$$f' = \exp\left[-8\pi^2 U_{iso}^2 (\sin^2\theta/\lambda)\right]$$

und bei anisotroper Behandlung durch

$$f^{T} = \exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2}+U_{22}k^2b^{*2}+U_{33}l^2c^{*2}+$$

$$2U_{23}klb^*c^*+2U_{31}lhc^*a^*+2U_{12}hka^*b^*)]$$

Rechnung getragen.

Die Wasserstoffatome von Methylengruppen wurden über die Instruktion - HFIX - unter Berücksichtigung geometrischer und strukturchemischer Aspekte im Molekül mit idealisierten Tetraederwinkeln und fixierten Abständen (0.96 Å) konstruiert. Wasserstoffatome, deren Anordnung nicht theoretisch bestimmbar war (in H-N, H-O Gruppen), wurden nach konvergenter anisotroper Verfeinerung der Modelle über Differenzfouriersynthesen bestimmt. Zumeist konnten die Lageparameter und isotropen thermischen Parameter dieser Protonen zur Verfeinerung freigegeben werden.
Um die in einigen Fällen auftretende extinktionsbedingte Verfälschungen der Daten zu reduzieren, wurde eine isotrope Korrektur angewandt. Die korrigierten F_c^*-Werte wurden nach

$$F_c^*(hkl) = F_c(hkl)/[1+0.002*x*F_c^2(hkl)\ /\sin 2\theta]^{1/4}$$

erhalten, wobei die Variable x zur Verfeinerung freigegeben wurde.

Die Definition der angegebenen R-Faktoren ist nachfolgend aufgeführt:

$$R = \frac{\sum_{hkl}||k|F_o(hkl)|-|F_c(hkl)||}{\sum_{hkl}k|F_o(hkl)|}$$

$$R_w = \left[\frac{\sum_{hkl}w(hkl)||k|F_o(hkl)|-|F_c(hkl)||^2}{\sum_{hkl}w(hkl)[k|F_o(hkl)|]^2}\right]^{1/2}$$

mit dem Skalierungsfaktor k und der Bewichtung

$$1/w(hkl) = \sigma^2_{F_o(hkl)} + [gF_o(hkl)]^2$$

wobei g der Bewichtungsfaktor ist.

Tabellen und Abbildungen: Die Anzahl der beobachteten symmetrieunabhängigen Reflexe ist in den Tabellen angegeben, wie auch in Klammern die Anzahl der gesammelten symmetrieunabhängigen Reflexe. Die $U_{äq}$-Werte entsprechen 1/3 der Summe der orthogonalisierten Hauptachsen der Schwingungsellipsoide der Nichtwasserstoffatome; die U_H-Werte sind die isotropen thermischen Parameter der Protonen. Die Standardabweichungen aller Daten sind in Klammern gesetzt und beziehen sich auf die jeweils letzte Ziffer.
Die graphische Darstellung der Kristallstrukturen erfolgte unter Verwendung des Programmsystems SHELXTL. In den Abbildungen werden die symmetrieäquivalenten Atome mit ' gekennzeichnet. Die Schwingungsellipsoide der Atome entsprechen 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Zur Verbesserung der Übersichtlichkeit wurde der Radius der Protonen (in den Abbildungen fortlaufend nummeriert), auf 0.15Å festgesetzt. Soweit graphisch möglich, wurden Bindungslängen und Bindungswinkel in die Darstellungen eingefügt. Die Standardabweichungen dieser Werte sind jeweils in Klammern gesetzt oder in den entsprechenden Legenden angegeben.
Die Bauzusammenhänge sind aus Gründen der besseren Übersichtlichkeit in Polyederdarstellung ohne die jeweiligen Zentralatome (Li) wiedergegeben.

Festsetzungen: Im Text und den Tabellen werden für Ethylendiamin und Ethylenglykol die Abkürzungen *en* und *gly* verwendet.

3.1.1. Kristallstruktur von LiI * 4 Methanol

Einkristallzucht: Die Schmelze der Verbindung wurde in eine Kapillare mit 0.5 mm Durchmesser eingebracht und abgeschmolzen. Durch Abschrecken in flüssigem Stickstoff und zweitägiges Tempern bei 5°C konnte polykristallines Material erhalten werden. Die Einkristallzucht gelang durch ein Miniatur-Zonenschmelzverfahren. Die Substanz wurde dabei durch einen auf die Kapillare seitlich auftreffenden, temperaturgeregelten Warmluftstrom (T_{max}=60°C) bis zum Verbleib eines einzelnen Kristallisationskeims aufgeschmolzen und mit 0.5°C/h auf Raumtemperatur abgekühlt.

Strukturbestimmung: Sowohl die photographischen Voruntersuchungen, als auch die Untersuchungen auf dem Diffraktometer wiesen auf die Lauegruppe 4/mmm. Tatsächlich zeigten aber Rechnungen in den sich aus den Auslöschungsgesetzen ergebenden Raumgruppen, daß ein nur aus den Iodidionen bestehendes Modell anisotrop bis zu einem R-Faktor von 0.07 verfeinert werden konnte, die Entwicklung eines geordneten Modelles mit allen Nichtwasserstoffatomen jedoch nicht möglich war. Dieser Befund legte nahe, daß die 4/mmm-Symmetrie nur von den Iodidionen tatsächlich erfüllt wird, die Anordnung der weiteren Atome jedoch nur in 4/m-Symmetrie zu beschreiben ist. Deshalb wurde ein Symmetrieabstieg in die Lauegruppe 4/m vorgenommen. In der Raumgruppe $I\bar{4}$ gelang es, das hier vorgestellte Strukturmodell zu entwickeln. Nach anisotroper Verfeinerung der Nichtwasserstoffatome konnten aus der anschließenden Differenzfouriersynthese das Proton der Hydroxylgruppe, jedoch nicht die Methylprotonen lokalisiert werden. Der thermische Parameter und die Lageparameter des Protons wurden sukzessive zur Verfeinerung freigegeben. Maximale Restelektronendichten von 0.5 Elektronen/$Å^3$ befinden sich nahe am Iodidion (0.03-0.8Å) und können auf Abbrucheffekte bei der Fouriersynthese zurückgeführt werden.
Den Tabellen 3.1. und 3.2. sind die Meßbedingungen und die Strukturparameter zu entnehmen.

Tab. 3.1.: LiI*4Methanol; kristallographische Daten sowie Angaben zur Datensammlung und Verfeinerung.

Diffraktometer, Scan	R 3, ω
Raumgruppe	I $\bar{4}$
Gitterkonstanten	a = 9.405(5)Å
	c = 6.554(4)Å
Formeleinheiten/EZ	Z = 2
Meßbereich	3 ≤2θ≤ 75° (0 ≤h,k≤ 14; 0 ≤l≤ 8)
Reflexe; var. Param.	507,(508); 27
Bewichtungsschema	g = 0.0005
R-Faktoren	R = 0.030 R_ω = 0.044

Tab. 3.2.: LiI*4Methanol; Atomkoordinaten und thermische Parameter [Å²*100].

Atom	x	y	z	$U_{äq}$, U_H
I	0.0	0.0	0.0	7.10(2)
Li	0.5	0.0	0.25	5.8(3)
O	0.3557(5)	0.0914(7)	0.088(1)	8.2(1)
C	0.375(1)	0.210(1)	-0.037(2)	10.4(5)
H	0.271(14)	0.036(14)	0.056(14)	10(3)

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
I	5.05(2)	5.05(2)	11.18(5)	0.0	0.0	0.0
Li	5.5(4)	5.5(4)	6.6(7)	0.0	0.0	0.0
O	5.3(2)	8.9(3)	10.3(2)	2.7(3)	-1.4(2)	-0.5(2)
C	9.5(5)	10.3(6)	11(1)	4.0(7)	-1.5(5)	-1.5(4)

Strukturbeschreibung: Die Bauelemente der Kristallstruktur von LiI*4Methanol werden aus Iodidionen und nahezu regulären Tetraedern mit Sauerstoffatomen der Methanolmoleküle auf den Ecken und Lithiumkationen in den Zentren gebildet (Abb. 3.1.). Die Kationen werden in der Struktur durch das Lösungsmittel solvatisiert.
Der Li-O-Abstand (1.922(6)Å) liegt unterhalb der Summe der v.d. Waals-Radien (Pauling (1973): 2.0Å). Die Kantenlängen des Tetraeders betragen 3.21(1)Å und 3.10(1)Å).

Abb. 3.1.: LiI*4Methanol; Bauelemente der Kristallstruktur: (Li*4Methanol)$^{+}$-Tetraeder und über Wasserstoffbrücke gebundenes Iodidion. Der O-I-Abstand ist unterstrichen.

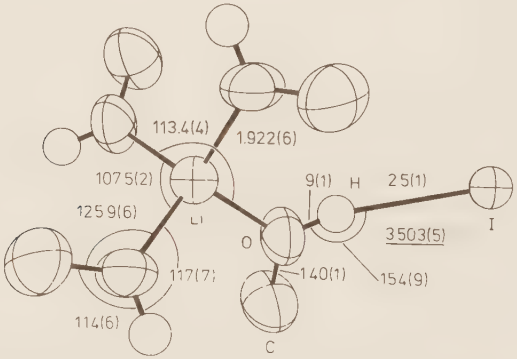
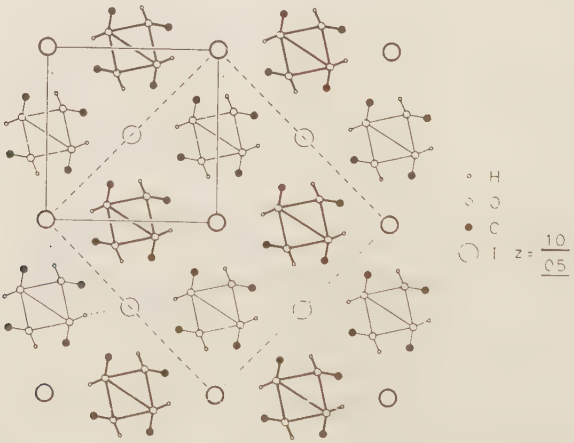


Abb. 3.2.: LiI*4Methanol; Blickrichtung entlang [001]; Polyederdarstellung. Tetragonale Elementarzelle durch ausgezogene Linien gekennzeichnet; gestrichelte Linien: flächenzentrierte Zelle; Wasserstoffbrücken durch Punkte angedeutet.



Die Iodidionen bilden Wasserstoffbrücken zu vier Hydroxylgruppen benachbarter Tetraeder, in denen die H-I- bzw. O-I-Abstände [2.5(1)Å, 3.503(5)Å] gegenüber der Summe der v.d. Waals-Radien der jeweiligen Atome [Pauling (1973): 3.35Å bzw. 3.55Å)] deutlich verkürzt sind. Die Protonen umgeben die Iodidionen verzerrt tetraedrisch (Abb. 3.2.). In den parallel [001] gestauchten Tetraedern nehmen die H-I-H Bindungswinkel Werte von 85° bis 164° an. Entsprechend wurde der größte thermische Parameter des Anions, bedingt durch geringere Fixierung, parallel zur Stauchungsrichtung ermittelt (s. Tab. 3.2). Die Tatsache, daß die Verbindung nicht mit elementarem Lithium reagiert, ist wahrscheinlich auf die Ausbildung der starken Wasserstoffbrücken zurückzuführen.
Die Anordnung der Bauelemente in der Struktur ist vergleichbar mit den Atomlagen der Zinkblende (Abb. 3.2.). Die entsprechende flächenzentrierte Zelle ist allerdings in [001] um mehr als die Hälfte gestaucht.

3.1.2. Kristallstruktur von LiCl * 2 Ethylenglykol

Kristallzucht: Eine Schmelze mit stöchiometrischer Zusammensetzung wurde zunächst durch Abschrecken in flüssigem Stickstoff und anschließendes Tempern bei 30°C innerhalb von zwei Tagen zur Kristallisation gebracht (unterkühlte Schmelzen der Verbindung sind mehrere Tage bei Raumtemperatur beständig). Anschließend wurde die Substanz in der DTA-Apparatur partiell aufgeschmolzen und mit 1°C/h auf Raumtemperatur abgekühlt. Das erhaltene Kristallmaterial war farblos und optisch klar. Der zur Strukturanalyse verwendete Einkristall hatte die Abmessungen 0.4mm*0.3mm*0.5mm.

Strukturbestimmung: Nach den Auslöschungsgesetzen kristallisiert die Verbindung in der Raumgruppe Cc oder C2/c. In der zentrosymmetrischen Raumgruppe C2/c konnte das Phasenproblem

über Direkte-Methoden gelöst werden. Bei der Entwicklung des Strukturmodelles zeigte sich, daß die Struktur in beiden Raumgruppen nicht geordnet zu beschreiben war. Bei zwei Kohlenstoffatomen ergaben die Berechnungen, daß die Bindungsabstände (C-O; C-C) nicht in den zu erwartenden Größenordnungen lagen, und daß Restelektronendichten von bis zu 1.2 Elektronen pro $Å^3$ im Abstand von 0.8 bis 1.2Å in Nachbarschaft zu diesen Atomen auftraten. Es wurden daher Splitatome eingeführt, deren Besetzungsfaktoren sich in der Summe zu eins ergaben und nach Verfeinerung die Werte 0.2 und 0.8 annahmen. Aus den ermittelten Werten für die Besetzungsfaktoren folgt, daß die Splitatome nicht durch falsch bestimmte Symmetrie erzeugt werden, sondern daß die Ethylengruppen im Kristall die Alternativpositionen mit den Wahrscheinlichkeiten 0.2 und 0.8 einnehmen. Durch die Einführung der Splitatome C32 und C42 (Besetzungsfaktor 0.2) wird den Verhältnissen im Kristall nur näherungsweise entsprochen, da diese Positionen nur mittleren Aufenthaltswahrscheinlichkeiten entsprechen. Methodisch bedingt werden Bindungsabstände und Bindungswinkel erhalten, die hier gegenüber nicht fehlgeordneten Atomen verfälschte Werte ergeben. Beim Vergleich der Bindungslängen werden die Werte für diese Atome daher nicht berücksichtigt.

Nach anisotroper Verfeinerung wurden die Protonen der nicht fehlgeordneten Methylengruppen mit idealisierten Tetraederwinkeln und fixiertem Abstand (0.96Å) konstruiert. Die Protonen der Hydroxylgruppen konnten zwar nach erneuter Verfeinerung in einer Differenzfouriersynthese erhalten, ihre Lageparameter aber nicht zur Verfeinerung freigegeben werden. Die Rechnungen wurden sowohl in der azentrischen Raumgruppe Cc, als auch in der zentrosymmetrischen Raumgruppe C2/c durchgeführt. Da sich keine Anzeichen dafür ergaben, daß die azentrische Struktur zu bevorzugen ist, erfolgt die Beschreibung in der Raumgruppe C2/c.

Eine Zusammenstellung der Meßbedingungen und der Strukturparameter ist in den Tabellen 3.3.-3.4. gegeben.

Tab. 3.3.: LiCl*2*gly*; kristallographische Daten sowie Angaben zur Datensammlung und Verfeinerung

Diffraktometer, Scan	AED, ω/θ
Raumgruppe	C 2/c
Gitterkonstanten	a = 12.558(4)Å
	b = 12.549(4)Å
	c = 11.241(4)Å
	β = 107.08(3)°
Formeleinheiten/EZ	Z = 8
Reflexe, var. Param.	1576 (1917), 114
Bewichtung	g = 0.0001
R-Faktoren	R = 0.048 R_ω = 0.054

Tab. 3.4.: LiCl*2*gly*; Atomkoordinaten und thermische Parameter [Å²*100]: Die Splitatome C31 und C41 haben die Besetzungsfaktoren 0.8; C32 und C42 entsprechend 0.2.

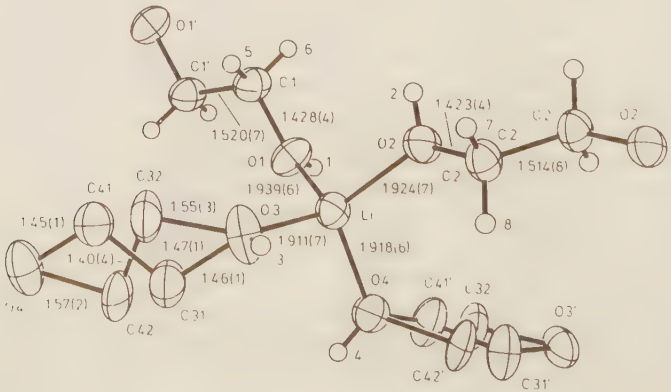
Atom	x	y	z	$U_{äq}$, U_H
Cl1	1.0	0.3736(1)	0.25	4.82(4)
Cl2	1.0	-0.19110(9)	0.25	4.90(5)
O1	0.6097(2)	0.5019(2)	-0.3495(2)	4.44(8)
O2	0.7038(2)	0.3228(2)	-0.1477(2)	4.24(8)
O3	0.8265(3)	0.3685(2)	-0.3509(3)	5.4(1)
O4	0.8370(2)	0.5399(2)	-0.1531(3)	5.5(1)
C1	0.5169(3)	0.4621(3)	-0.4450(3)	4.1(1)
C2	0.7720(3)	0.2551(3)	-0.0551(3)	3.8(1)
C31	0.8688(5)	0.4268(4)	-0.4398(5)	5.8(2)
C32	0.799(2)	0.371(2)	-0.492(2)	5.8(8)
C41	0.8073(5)	0.3908(5)	-0.5650(5)	5.7(2)
C42	0.878(2)	0.454(2)	-0.507(2)	6.3(9)
Li	0.7437(4)	0.4301(4)	-0.2498(5)	3.6(2)
H1	0.64515	0.2918	-0.1827	6(1)
H2	0.5899	0.5555	-0.3173	6(1)
H3	0.8701	0.3216	-0.3159	6(1)
H4	0.8802	0.5733	-0.1839	6(1)
H5	0.5363	0.3945	-0.7228	5.4
H6	0.4552	0.4530	-0.4119	5.4
H7	0.7742	0.1857	-0.0902	4.9
H8	0.8459	0.2842	-0.0278	4.9

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Cl1	3.32(6)	4.60(7)	6.08(8)	0.000	0.65(5)	0.000
Cl2	4.38(7)	3.77(6)	6.49(9)	0.000	1.49(6)	0.000
O1	3.8(1)	4.6(1)	3.8(1)	1.6(1)	0.5(1)	-0.2(1)

O2	3.8(1)	4.5(1)	4.1(1)	-0.1(1)	-0.3(1)	0.7(1)
O3	7.5(2)	5.4(2)	4.3(2)	1.4(1)	3.4(1)	1.9(1)
O4	5.9(2)	6.9(2)	4.2(2)	-2.3(1)	2.2(1)	-2.1(1)
C1	3.6(2)	4.3(2)	3.6(2)	1.0(1)	1.1(1)	0.5(1)
C2	3.9(2)	4.1(2)	4.0(2)	0.7(2)	0.3(1)	-0.1(1)
C31	7.9(4)	5.7(3)	4.0(3)	-0.4(3)	2.1(3)	-1.8(3)
C32	6(1)	9(2)	2.2(9)	0.1(1)	2.1(9)	-1(1)
C41	6.1(3)	6.8(3)	3.9(3)	-0.9(3)	0.9(3)	1.5(3)
C42	9(1)	7(1)	1.1(8)	-1.2(9)	0.3(9)	1(1)
Li	3.6(3)	3.6(3)	3.4(3)	0.6(2)	0.7(2)	0.2(2)

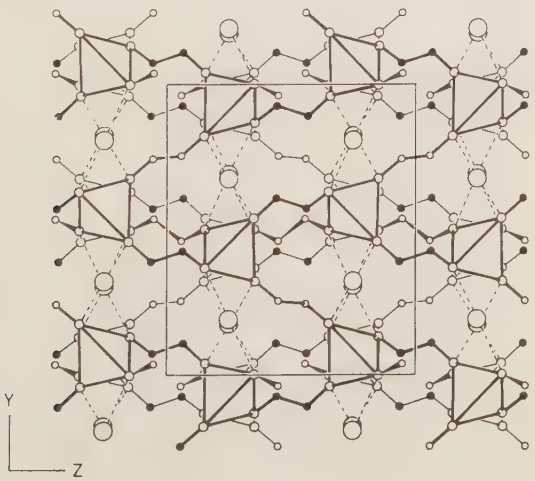
Strukturbeschreibung: LiCl**2gly* bildet einen dreidimensional vernetzten Strukturverband. Die Lithiumkationen befinden sich in Zentren von Tetraedern, die durch Sauerstoffatome von vier benachbarten *gly*-Molekülen gebildet werden (Abb. 3.3.). Die Li-O-Abstände der nicht zu den fehlgeordneten

Abb. 3.3: LiCl**2gly*; tetraedrisch von Sauerstoffatomen der *gly*-Moleküle koordiniertes Lithiumkation. Der Ethylenrest -C31-C41- ist fehlgeordnet. Die H-O-Bindungslängen (Lageparameter der Protonen fixiert) betrugen 0.83Å. Die Protonen an C1 und C2 sind mit idealisierten Tetraederwinkeln und fixiertem Abstand (0.96Å) konstruiert.



gly-Molekülen gehörenden Sauerstoffatome liegen im Rahmen der zweifachen Standardabweichung um den Mittelwert von 1.93Å; die O-Li-O-Bindungswinkel entsprechen nahezu idealen Tetraederwinkeln (Tab. 3.5.).
Die symmetrieäquivalenten Atome 1 und 2 in den *gly*-Molekülen (Abb. 3.3.) werden durch Inversion erzeugt. Entsprechend ergeben sich O-C-C-O-Diederwinkel von 180°.
Der Strukturaufbau wird nachfolgend unter Vernachlässigung der Fehlordnung beschrieben. In den Abbildungen 3.4.-3.5. sind daher nur die Split-C-Atome mit dem Besetzungsfaktor 0.8 enthalten.
Die Struktur entsteht durch Vernetzung der Tetraeder über Ethylenreste. Intramolekulare Bindungsabstände in den *gly*-Molekülen entsprechen den üblichen Werten (s. Kap. 3.2.).

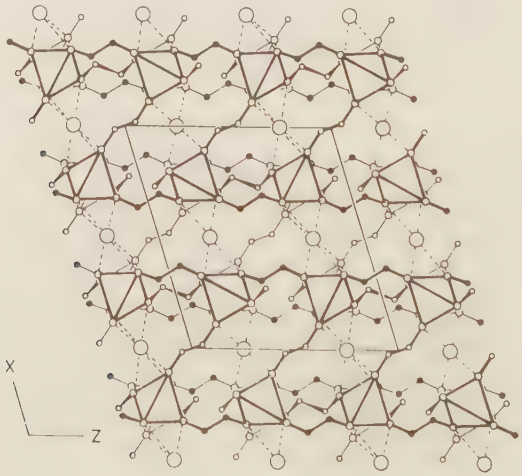
Abb. 3.4.: LiCl*2*gly*; Projektion entlang a*, Polyederdarstellung ohne Protonen. Große Kreise Cl, Ecken der Tetraeder O, C: verbrückend (Split-C-Atome gefüllt). Wasserstoffbrücken gestrichelt.



In der Kristallstruktur sind LiO_4-Tetraeder in [100]- und [010]-Richtung nahezu kongruent gestapelt. In [001]-Richtung tritt eine Zick-Zack-Abfolge der Tetraeder auf; die Ethylenreste zwischen diesen Tetraedern sind von der bereits angesprochenen Fehlordnung betroffen. In (100) erfolgt Vernetzung der Tetraeder zu Schichten (Abb. 3.4.). Diese Schichten werden durch parallel [101] verlaufende Ethylenbrücken dreidimensional vernetzt, wobei in [010]-Richtung aufeinanderfolgende Tetraeder alternierend mit Tetraedern in [100] bzw. [100] verknüpft sind (Abb. 3.5.).
Durch die Vernetzung der Tetraeder wird insgesamt eine Matrix mit Röhrensystemen gebildet, die jeweils parallel zu den kristallographischen Achsen verlaufen. In diesen Röhren befinden sich die Chloridionen, die in [010]-Richtung etwa

---

Abb. 3.5.: LiCl * 2 *gly*; Projektion entlang [010]. Polyederdarstellung ohne Protonen, große Kreise Cl, Ecken der Tetraeder O, C: verbrückend zwischen den Tetraedern (Split-C-Atome gefüllt). Blick parallel zu den in [101] vernetzten Schichten. Wasserstoffbrücken gestrichelt.



hexagonal primitiv angeordnet sind und Wasserstoffbrücken zu den Hydroxylprotonen ausbilden. Cl1 ist verzerrt tetraedrisch von den Protonen 2 und 4 sowie zwei weiteren (symmetrieäquivalenten) Protonen koordiniert. Entsprechend wird Cl2 von den Protonen 1 und 3 sowie den hierzu symmetrieäquivalenten Protonen umgeben. Die H-Cl- bzw. O-Cl-Abstände (gemittelt: 2.3Å bzw. 3.1Å) liegen deutlich unter der Summe der entsprechenden v.d. Waals-Radien (Pauling (1973): 3.0Å bzw. 3.2Å) (s. Tab. 3.5.). Der mittlere O-H-Cl-Winkel beträgt 170°. Die H-Cl-H-Bindungswinkel liegen im Bereich von 85° bis 144° und verdeutlichen die Verzerrung der tetraedrischen Koordination um die Chloridionen. Wie aus den Abbildungen 8.4-3.5. ersichtlich ist, erfolgt eine Stauchung der Tetraeder etwa in [102]-Richtung. Entsprechend ergeben sich auch in dieser Richtung die größten thermischen Parameter der Chloridionen, da sie hier am schwächsten fixiert sind (s Tab. 3.4.).

Tab. 3.5: LiCl*2*gly*; Bindungswinkel und Abstände in H-Brükken und kürzeste nichtbindende Abstände [°,Å].

Bindungswinkel:

O-Li-O		Li-O-C		O-C-C	
O1-Li-O2	109.5(3)	Li-O1-C1	130.4(3)	O1-C1-C1'	111.1(4)
O1-Li-O3	110.7(3)	Li-O2-C2	130.5(3)	O2-C2-C2'	111.0(2)
O1-Li-O4	112.7(3)	Li-O3-C31	125.1(3)	O3-C31-C41'	107.5(5)
O2-Li-O3	111.9(3)	Li-O4-C41	125.2(3)	O4-C41-C31'	107.4(5)
O2-Li-O4	105.9(3)				
O3-Li-O4	106.1(3)				

H-Brücken:

H-Cl -Abstände		O-H-Cl -Winkel		O-Cl -Abstände	
Cl1-H2	2.276(1)	O2-H2-Cl1	167.5(2)	O2-Cl1	3.092(3)
Cl1-H4	2.269(1)	O4-H4-Cl1	173.9(2)	O4-Cl1	3.114(3)
Cl2-H1	2.290(1)	O1-H1-Cl2	168.9(2)	O1-Cl2	3.123(3)
Cl2-H4	2.277(1)	O3-H3-Cl2	170.0(2)	O3-Cl2	3.095(3)

kürzeste O-O -Abstände

O1-O2	3.162(4)	O1-O3	3.183(5)	O1-O4	3.080(5)
O2-O3	3.157(5)	O2-O4	3.188(4)	O3-O4	3.066(4)

3.1.3. Kristallstruktur von LiBr * Ethylenglykol

Kristallzucht: Kristallmaterial wurde aus dem Regulus einer Ampulle mit stöchiometrisch zusammengesetztem Gemisch präpariert. Die Ampulle wurde zunächst vier Tage bei 50°C getempert, anschließend in der DTA-Apparatur partiell aufgeschmolzen und mit 1°C/h abgekühlt.

Strukturbestimmung: Die Lösung des Phasenproblems gelang über Direktmethoden. Nach Entwicklung des Strukturmodells und anisotroper Verfeinerung der Parameter aller Nichtwasserstoffatome wurden die Protonen der Methylengruppen mit idealisierten Tetraederwinkeln und fixierten Abständen eingefügt. Danach konnten aus einer Differenzfouriersynthese drei Protonen von Hydroxylgruppen erhalten werden. Ein mit Meßfehlern behafteter Reflex wurde entfernt. Die thermischen Parameter und die Lageparameter der Hydroxylprotonen wurden dann sukzessive zur Verfeinerung freigegeben.
Die Meßbedingungen und Strukturparameter sind in den Tabellen 3.6. und 3.7. aufgeführt.

Tab. 3.6.: LiBr*gly*; kristallographische Daten sowie Angaben zur Datensammlung und Verfeinerung

Diffraktometer, Scan	P1, ω
Raumgruppe	$P\,2_1/n$
Gitterkonstanten	a = 14.457(8)Å
	b = 8.891(6)Å
	c = 7.835(5)Å
	β = 92.24(5)°
Formeleinheiten/EZ	Z = 8
Meßbereich	$3 \leq 2\theta \leq 55°$
Reflexe, var. Param.	1702 (1904), 122
Bewichtung, Extinktion	g = 0.0002, x = 0.0006(1)
R-Faktoren	R = 0.047 R_ω = 0.047

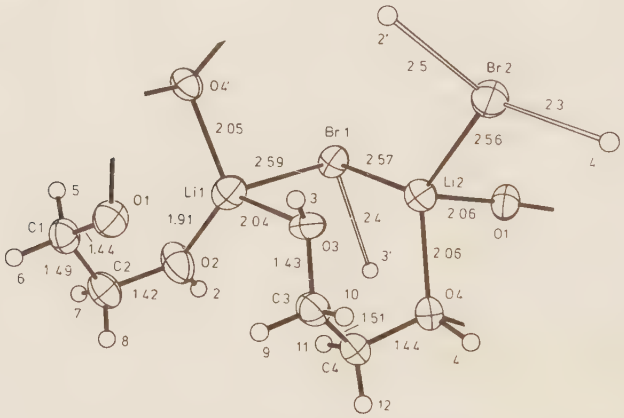
Tab. 3.7.: LiBr*gly; Atomkoordinaten und thermische Parameter [Å²*100]

Atom	x	y	z	U_{eq}, U_{iso}
Br1	0.24600(5)	-0.00059(8)	0.49292(9)	3.54(2)
Br2	0.50417(5)	0.19878(8)	0.77002(9)	3.79(2)
Li1	0.1584(9)	0.1718(13)	0.6990(15)	3.8(4)
Li2	0.3686(8)	0.0148(13)	0.7399(17)	4.0(4)
O1	0.0633(3)	0.3349(5)	0.8623(6)	3.8(2)
O2	0.0459(4)	0.0612(6)	0.7148(8)	5.4(2)
O3	0.2622(4)	0.1554(5)	0.8815(6)	3.3(2)
O4	0.3357(3)	-0.1302(5)	0.9334(6)	3.3(2)
C1	-0.0250(5)	0.2887(9)	0.7901(9)	3.6(2)
C2	-0.0331(5)	0.1222(9)	0.7926(1)	4.2(3)
C3	0.2472(5)	0.0799(8)	1.0397(9)	3.6(2)
C4	0.2498(5)	-0.0874(8)	1.0072(9)	3.5(2)
H2	0.044(7)	-0.03(1)	0.71(1)	9(3)
H3	0.277(7)	0.25(1)	0.91(1)	8(3)
H4	0.621(5)	0.157(7)	0.974(8)	4(1)
H5	-0.073	0.331	0.856	4.5
H6	-0.031	0.324	0.675	4.5
H7	-0.088	0.092	0.730	5.0
H8	-0.035	0.087	0.908	5.0
H9	0.188	0.107	1.081	4.2
H10	0.295	0.107	1.122	4.2
H11	0.199	-0.114	0.930	4.2
H12	0.244	-0.140	1.113	4.2

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Br1	3.87(4)	3.46(4)	3.27(4)	-0.13(3)	-0.13(3)	-0.46(3)
Br2	3.68(4)	3.45(4)	4.23(4)	-0.08(3)	-0.09(3)	0.24(3)
Li1	4.6(7)	3.6(6)	3.0(6)	-0.2(5)	0.0(5)	0.4(5)
Li2	3.1(6)	4.2(7)	4.6(7)	0.9(5)	0.2(5)	-0.2(5)
O1	3.1(3)	3.8(3)	4.5(3)	-0.0(2)	-0.4(2)	-0.4(2)
O2	4.2(3)	3.4(3)	8.6(4)	-1.1(3)	2.2(3)	-0.3(3)
O3	4.1(3)	3.0(3)	2.7(3)	0.7(2)	0.5(2)	-0.2(2)
O4	2.7(3)	3.5(3)	3.8(3)	0.2(2)	0.3(2)	0.5(2)
C1	2.7(4)	4.6(4)	3.4(4)	-0.0(3)	-0.0(3)	0.3(3)
C2	2.7(4)	5.1(5)	4.7(5)	-0.3(4)	0.4(3)	-0.6(3)
C3	3.5(4)	3.5(4)	3.7(4)	-0.0(3)	0.9(3)	0.0(3)
C4	2.9(4)	3.8(4)	3.9(4)	0.4(3)	0.8(3)	0.2(3)

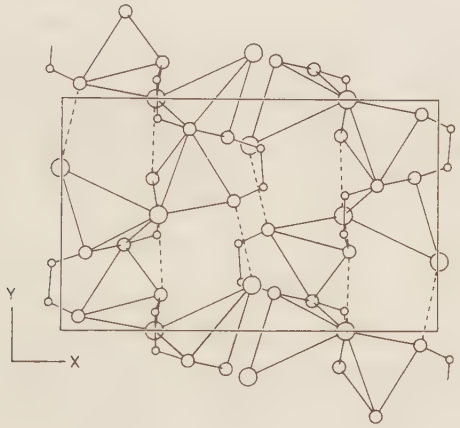
Strukturbeschreibung: LiBr*gly bildet eine Kettenstruktur. In den Bauelementen der Kristallstruktur sind die Lithiumkationen von Sauerstoffatomen und Bromidionen verzerrt tetraedrisch umgeben. Die Tetraeder sind über Br1 verknüpft (Abb. 3.6.).

Abb. 3.6.: LiBr**gly*; Ausschnitt aus der Kristallstruktur: Verzerrt tetraedrisch koordinierte Li-Kationen. Die Standardabweichungen der Bindungslängen betragen maximal eine Einheit der letzten Stelle. Die H-O-Bindungslängen betragen 0.9(1)Å; die Methylenprotonen sind mit idealisiertem Tetraederwinkel und fixiertem Abstand (0.96Å) konstruiert.



Die mittlere Li-Br-Bindungslänge entspricht mit 2.57Å der Summe der Ionenradien (Pauling (1973): 2.55Å).
Die Koordinationssphären der Li-Kationen sind nicht äquivalent: Li1 wird nur von einem und Li2 von zwei Bromidionen koordiniert. Hieraus resultiert sowohl geringere elektrostatische, als auch geringere sterische Abschirmung von Li1 gegenüber Li2. Entsprechend ist der mittlere Li-O-Abstand an Li1 (2.00Å) kürzer als an Li2 (2.06Å), wobei die Li2-O-Abstände bereits größer als die Summe des v.d. Waals-Radius von O und des Kationenradius von Li (Pauling (1973): 2.00Å) sind. O4 doniert als einziges der Sauerstoffatome zweifach. Die an den Zentralatomen in den Tetraedern auftretenden Winkel sowie die Kantenlängen der Tetraeder sind der Tabelle 3.8. zu entnehmen.

Abb. 3.7.: LiBr**gly*; Projektion entlang c*, Polyederdarstellung ohne Protonen. Große Kreise Br (Br2 terminal, Br1 verknüpfend), mittelgroße Kreise O (O4 verknüpfend) C: verbrückend. Wasserstoffbrücken gestrichelt. Die durch Eckenverknüpfung entstandenen Tetraederketten verlaufen parallel [010] in den Höhen z=0.75 (linke Kette) und z=0.25 (rechte Kette).

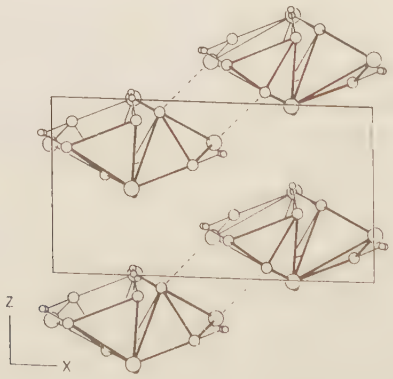


Ecken aufeinanderfolgender Tetraeder sind über die Ethylenreste verbrückt. Die intramolekularen Bindungslängen der *gly*-Moleküle entsprechen den aus der Literatur (s. Kap. 3.2.) bekannten Werten. Durch den Chelateffekt werden die intramolekularen O-O-Abstände (s. Tab. 3.8.) in den *gly*-Molekülen auf Werte unterhalb der Summe der v.d. Waals-Radien [Pauling (1973): 2.80Å] verringert. Die Diederwinkel zwischen O3-C3-C4-O4 bzw. O1-C1-C2-O2 betragen 56.2(7)° bzw. -52.2(7)°. Es treten somit die Enantiomeren der gestaffelten Konformation auf.

Durch weitere Eckenverknüpfung des in Abbildung 3.6. dargestellten Dimeren über das zweifach donierende O4 resultiert

eine verdrillte, parallel zu [010] verlaufende Vierer-Einfachkette, in der Identität nach jedem zweiten Dimeren erhalten wird. In der Elementarzelle wird eine zweite Kette durch die n-Gleitspiegelebene erzeugt (Abb. 3.7.).
Die Bromidionen bilden Wasserstoffbrücken zu den Hydroxylprotonen, in denen sowohl die H-Br-Abstände (2.3-2.5Å, s. Abb. 3.6.) als auch O-Br-Abstände (3.22-3.30Å, s. Tab. 3.8.) kürzer als die Summe der v.d. Waals-Radien der jeweiligen Atome (Pauling (1973): 3.15Å bzw. 3.35Å) sind. Die ermittelten O-H-Br-Winkel erstrecken sich von 157° bis 172°. Die Wasserstoffbrücken über Br1 und H3' sowie über Br2 und H2' verlaufen parallel zu den Ketten und tragen somit zu deren Stabilisierung bei. Weitere Wasserstoffbrücken vernetzen die Tetraederketten über Br4 und H4' in [101]-Richtung zu Schichten (Abb. 3.8.).

Abb. 3.8.: LiBr*gly*; Anordnung der Tetraederketten in der Elementarzelle. Große Kreise Br (Br2 terminal, Br1 verknüpfend), mittelgroße Kreise O, C: verbrückend. Wasserstoffbrücken gestrichelt.



Tab. 3.8.: LiBr*gly*, Bindungswinkel und kürzeste nichtbindende Abstände [°, Å].

Bindungswinkel:

Donor - Li - Donor'			
O4'-Li1-Br1	99.3(5)	Br1-Li2-O1'	89.6(5)
O2 -Li1-Br1	100.0(5)	Br2-Li2-O1'	99.0(5)
O2 -Li1-O4'	121.9(7)	Br2-Li2-Br1	127.4(5)
O3 -Li1-Br1	91.7(5)	O4 -Li2-O1'	85.8(5)
O3 -Li1-O4'	111.9(6)	O4 -Li2-Br1	110.3(5)
O3 -Li1-O2	121.6(6)	O4 -Li2-Br2	121.9(6)

Li-O-C		O-C-C	
Li1-O1- C1	120.1(5)	O1-C1-C2	110.5(6)
Li1-O2- C2	122.1(6)	O2 -C2- C1	108.0(6)
Li1-O3- C3	120.6(6)	O3-C3-C4	108.0(5)
Li1-O4- C4	119.0(5)	O4 -C4- C3	110.8(6)
Li2-O4- C4	111.0(5)		

H-Brücken: O-Br -Abstände (H-Br -Abstände s. Abb. 3.6.)

O3'-Br1	3.217(5)	O2'-Br2	3.306(5)	O4'-Br2	3.273(4)

Kantenlängen der Tetraeder:

um Li1					
O4'-Br1	3.553(5)	O3 -Br1	3.345(5)	O2 -Br1	3.476(5)
O4'-O3	3.384(5)	O2 -O4'	3.459(5)	O2 -O3	3.444(5)
um Li2					
Br1-Br2	4.559(3)	O1'-Br2	3.352(5)	O4 -Br2	3.273(4)
O1'-Br1	3.524(5)	O4 -Br1	4.046(5)	O1'-O4	2.804(3)

Intramolekulare O-O -Abstände

O1 -O2	2.701(7)	O4 -O3	2.776(7)

3.1.4. Kristallstruktur von LiBr * Ethylendiamin

Kristallzucht: Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden durch Abkühlen einer Schmelze der Verbindung von 170°C auf Raumtemperatur mit einer Geschwindigkeit von 1°C/h erhalten.

Strukturbestimmung: Nach den Auslöschungsgesetzen kamen die Raumgruppen $Pna2_1$ und Pnma in Frage. Das Phasenproblem wurde nach der Patterson-Methode gelöst. Die Strukturparameter eines Modelles aus allen Nichtwasserstoffatomen und konstru-

Tab. 3.9.: LiBr*en; kristallographische Daten sowie Angaben zur Datensammlung und Verfeinerung

Diffraktometer, Scan	AED, ω/θ
Raumgruppe	P nma
Gitterkonstanten	a = 6.597(3)Å
	b = 14.075(6)Å
	c = 6.572(3)Å
Formeleinheiten/EZ	Z = 4
Meßbereich	3≤2θ≤55°; 0≤h,l≤9, 0≤k≤18
Reflexe; var. Param.	445, (693); 40
Bewichtung	g = 0.0005
R-Faktoren	R = 0.056 , Rω =0.046

Tab. 3.10.: LiBr*en; Atomkoordinaten und thermische Parameter [Å²*100].

Atom	x	y	z	$U_{äq}$, U_{iso}
Br	0.0255(2)	0.25	0.9566(2)	5.41(5)
Li	0.152(3)	0.25	0.590(3)	4.8(7)
N	0.012(1)	0.1341(5)	0.458(1)	5.0(2)
C	0.063(1)	0.0411(6)	0.542(1)	4.7(2)
H1	0.04(1)	0.134(7)	0.32(2)	9(3)
H2	-0.10(2)	0.131(9)	0.46(2)	12.(5)
H3	0.203	0.028	0.513	5.1
H4	0.044	0.043	0.687	5.1

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Br	4.30(7)	7.9(1)	4.00(7)	0.0	-0.11(5)	0.0
Li	6(1)	4(9)	5(1)	0.0	0.5(8)	0.0
N	6.6(5)	3.7(3)	4.8(4)	0.2(3)	-0.1(4)	-0.4(4)
C	5.4(4)	4.0(4)	4.9(4)	0.0(4)	-0.5(4)	0.0(4)

ierten Methylenprotonen ließen sich jedoch nur in der zentrosymmetrischen Raumgruppe Pnma bis zur Konvergenz verfeinern. Aus einer Differenzfouriersynthese konnten nach anisotroper Verfeinerung des Modells die Lagen der Aminoprotonen

ermittelt und deren isotrope thermische Parameter und Koordinaten sukzessive zur Verfeinerung freigegeben werden.
Die Meßbedingungen und Strukturparameter von LiBr*en sind in den Tabellen 3.9. und 3.10. aufgeführt.

Strukturbeschreibung: LiBr*en bildet einen dreidimensional vernetzten Strukturverband. Strukturelement ist ein verzerrtes Tetraeder aus zwei Bromidionen und zwei Stickstoffatomen zweier *en*-Moleküle auf den Ecken sowie einem Lithiumkation im Zentrum (Abb. 3.9.). Der Li-N-Abstand (2.07(1)Å) liegt unter der Summe aus v.d. Waals-Radien von N und dem Ionenradius von Li (Pauling (1973): 2.10Å). Die mittlere Li-Br-Bindungslänge (2.52Å) entspricht der Summe der Ionenradien (Pauling (1973): 2.55Å). Die am Li beobachteten Bindungswinkel liegen nahe am idealen Tetraederwinkel. Die intramoleku-

---

Abb. 3.9.: LiBr*en; durch Ethylenreste verbrückte $LiN_{2/2}Br_{2/2}$-Tetraeder. Die N-H-Bindungslängen betragen 0.7(1) (H1) bzw. 0.9(1)Å (H2) und der Bindungswinkel 102°. Die Methylenprotonen wurden mit fixiertem Abstand (0.96Å) und idealisierten Tetraederwinkeln eingefügt. Die Kantenlängen des Tetraeders betragen: N-N' 3.26(1)Å, N-Br 3.662(8)Å, N-Br' 3. 677(8)Å, Br-Br' 4.273(2)Å

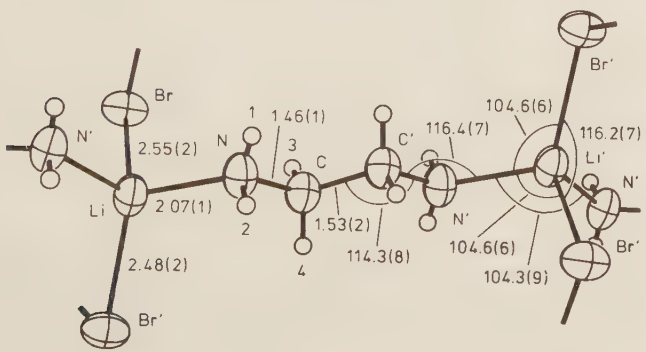
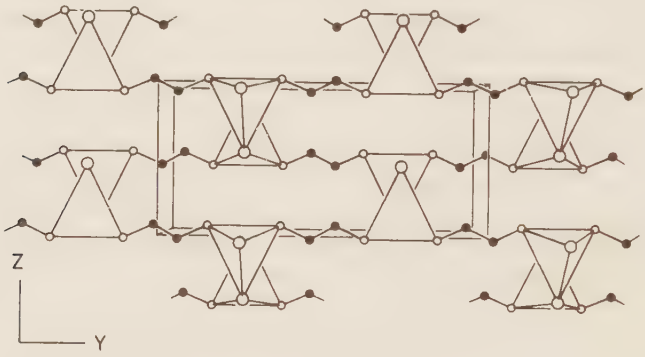


Abb. 3.10.: LiBr*en; Projektion entlang [100], Polyederdarstellung ohne Protonen, große Kreise Br, N: auf den Ecken der Tetraeder, C: gefüllt. Die Vernetzung der Ketten über Ethylenreste erzeugt den dreidimensionalen Strukturaufbau.



laren Bindungslängen des *en*-Moleküls entsprechen den Literaturwerten (s. Kap. 3.2.) für *en*. Der N-C-C-N-Diederwinkel beträgt aufgrund der Inversionssymmetrie des Moleküls 180°.

Die Tetraeder sind über gemeinsame Bromidionen zu parallel [100] verlaufende Zweier-Einfachketten ($^1_\infty(LiN_2Br_{2/2})$ kondensiert. Jede Kette ist mit vier benachbarten symmetrieäquivalenten Ketten über die Ethylenreste parallel [010] vernetzt (Abb. 3.10.). Die in einer Kette aufeinanderfolgenden Tetraeder sind alternierend in [001] und [00$\bar{1}$] mit je zwei benachbarten Ketten vernetzt. Dieses Bauprinzip führt zu einem dreidimensionalen Zusammenhang.

Zwischen den Bromidionen und den Protonen der Aminofunktionen der in [001]-Richtung aufeinanderfolgenden Tetraederketten bilden sich schwache Wasserstoffbrücken aus. Die Bromidionen sind verzerrt trigonal prismatisch von zwei Lithium-

kationen und vier Protonen umgeben. Die Lithiumkationen befinden sich auf einer Kante, die Protonen begrenzen die gegenüberliegende Fläche. Die H-Br-Abstände [H1: 2.9(1)Å, H2: 3.0(1)Å] liegen nur geringfügig unter der Summe der v.d. Waals-Radien [Pauling (1973): 3.35Å].

3.1.5. Kristallstruktur von LiI * Ethylendiamin

Kristallzucht: Eine Schmelze der Verbindung wurde mit 1°C/h auf Raumtemperatur abgekühlt. Die aus dem Regulus präparierten farblosen Einkristalle zeigten Schichtenspaltbarkeit.

Strukturbestimmung: Die systematischen Auslöschungen führten zu den Raumgruppen $P2_1$ bzw. $P2_1/m$. Die Lösung des Phasenproblems erfolgte nach der Patterson-Methode. In der zentrosymmetrischen Raumgruppe wurden nach anisotroper Verfeinerung des Modells aus Nichtwasserstoffatomen die Protonen

---

Tab. 3.11.: LiI*en*; kristallographische Daten sowie Angaben zur Datensammlung und Verfeinerung

Diffraktometer, Scan	AED , ω/θ
Raumgruppen	P 2_1, $P2_1/m$
Gitterkonstanten	a = 4.959(2)Å
	b = 10.566(2)Å
	c = 6.029(2)Å
	β =101.33(3)°
Formeleinheiten/EZ	Z = 2
Meßbereich	$3 \leq 2\theta \leq 55°$
Reflexe, var. Param.	1140 (1182), 39
Bewichtungsschema	g = 0.0001
R-Faktoren	R = 0.017 R_ω = 0.020

Tab. 3.12.: LiI*en, Atomkoordinaten und thermische Parameter [$Å^2$*100].

Atom	x	y	z	$U_{äq}$, U_H
I	-0.07665(3)	0.25	0.12714(2)	3.40(1)
Li	0.368(1)	0.25	-0.1104(8)	3.7(1)
N	0.3038(4)	0.4072(2)	-0.3113(3)	3.54(4)
C	0.5359(4)	0.4485(2)	-0.4120(3)	3.47(4)
H1	0.246(7)	0.461(4)	-0.227(7)	7(1)
H2	0.173(8)	0.382(5)	-0.407(6)	7(1)
H3	0.678	0.480	-0.277	4
H4	0.603	0.377	-0.482	4

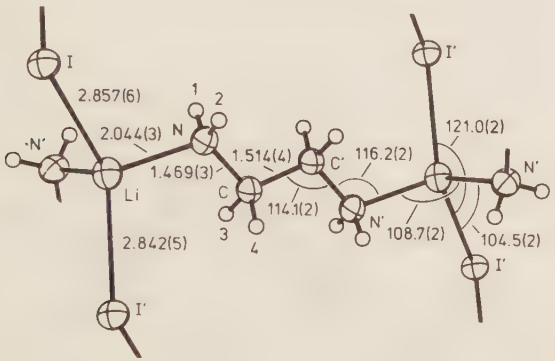
Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
I	3.24(1)	4.05(1)	2.99(1)	0.0	0.81(1)	0.0
Li	4.3(2)	3.4(2)	3.4(2)	0.0	1.2(2)	0.0
N	3.40(7)	3.47(7)	3.95(7)	0.63(6)	1.19(6)	0.04(6)
C	3.17(7)	3.39(7)	3.98(8)	0.98(6)	1.05(6)	0.27(6)

---

der Methylengruppen konstruiert. Aus einer Differenzfouriersynthese konnten die Aminoprotonen entnommen und erfolgreich verfeinert werden. Eine danach berechnete Differenzfouriersynthese mit einer maximalen Restelektronendichte von 0.7 Elektronen pro $Å^3$ im Abstand von 1.7Å zum Iodidion war ausgeglichen. Die Struktur wird in der Raumgruppe $P2_1/m$ beschrieben, da Berechnungen in der azentrischen Raumgruppe keine signifikanten Abweichungen von der Zentrosymmetrie erkennen ließen.
Zusammenfassend sind die Meß- und Strukturparameter der Kristallstruktur in den Tabellen 3.11. und 3.12. aufgeführt.

Strukturbeschreibung: LiI*en bildet eine Schichtenstruktur. Strukturelement ist ein verzerrtes $LiN_2I_{2/2}$-Tetraeder mit aufgeweitetem I-Li-I-Bindungswinkel (Abb. 3.11.). Der mittlere Li-I-Abstand (2.85Å) ist geringfügig größer als die Summe der Ionenradien [Pauling (1973): 2.75Å]. Die Li-N-Bindungslänge [2.044(3)Å] ist kürzer als die Summe aus Li-Kationenradius und v.d. Waals-Radius von N [Pauling (1973): 2.10Å].

Abb. 3.11.: *LiIen*; durch Ethylenreste verbrückte $LiN_{2}I_{2/2}$-Tetraeder. Die H-N-Bindungslängen betragen 0.85(4)Å (H1) sowie 0.82(4)Å (H2) und der Bindungswinkel 109°. Die Methylenprotonen sind mit idealisierten Tetraederwinkeln und fixiertem Abstand (0.96Å) konstruiert. Kantenlängen des ($LiN_{2}I_{2/2}$)-Tetraeders: N-N' 3.322(3)Å, N-I 3.908(2)Å, N'-I 3.999(2)Å, I-I' 4.959(1)Å.

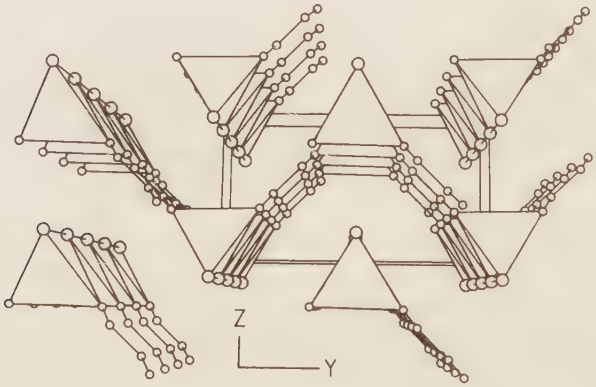


Die in Abbildung 3.11. dargestellten Tetraeder sind über die Ethylenreste verbrückt. Die intramolekularen Bindungslängen des *en*-Moleküls entsprechen den Literaturwerten (s Kap. 3.2.) für *en*. Das *en*-Molekül weist Zentrosymmetrie auf; somit beträgt der N-C-C-N-Diederwinkel 180°.
Durch Eckenverknüpfung der Tetraeder über die Iodidionen entstehen Einer-Einfachketten [$1/\infty(LiN_{2}I_{2/2})$], die durch weitere Vernetzung über Ethylenreste gewellte, in [001] gestapelte Schichten bilden (Abb. 3.12).

Schwache Wasserstoffbrücken zwischen den Aminoprotonen und den Iodidionen aufeinanderfolgender Schichten bewirken den dreidimensionalen Zusammenhalt. Die hier beobachteten H-I-Abstände liegen mit 3.16(4)Å (H2) und 3.26(4)Å (H1) nur ge-

ringfügig unterhalb der Summe der v.d.Waals-Radien (Pauling (1973): 3.35Å).

Abb. 3.12.: LiI**en*; Projektion entlang a*, Polyederdarstellung ohne Protonen, große Kreise I, N: auf den Ecken der Tetraeder, C: verbrückend.



3.1.6 Kristallstruktur von LiI * 3 Ethylendiamin

Kristallzucht: Einkristalle wurden durch Kühlungskristallisation erhalten. Ein Gemisch aus 15 Mol-% LiI und 85 Mol-% *en* wurde in eine Glasampulle eingeschmolzen, auf 120°C erhitzt, 6 h bei dieser Temperatur belassen und mit 0.5°C/h auf Raumtemperatur abgekühlt. Die erhaltenen Kristalle waren farblos mit hexagonaler Tracht und nadeligem Habitus. Der vermessene Kristall hatte einen Durchmesser von 0.2 mm und eine Länge von 0.4 mm.

Tab. 3.13.: LiI*3*en*; kristallographische Daten sowie Angaben zur Datensammlung und Verfeinerung

Diffraktometer, Scan	AED, ω/θ
Raumgruppen	P $\bar{3}$1c
Gitterkonstanten	a = 9.158(6)Å
	c = 9.625(5)Å
Formeleinheiten/EZ	Z = 2
Meßbereich	3≤2θ≤55°, 0≤h,k≤10, -12≤l≤12
Reflexe, var. Param.	516 (536), 22
Bewichtung, Extinktion	g = 0.0001, 0.0087(8)
R-Faktoren	R = 0.020 , R_ω = 0.022

Tab. 3.14: LiI*3*en*; Atomkoordinaten und thermische Parameter [Å²*100].

Atom	x	y	z	$U_{äq}$, U_H
I	0.3333	0.6666	0.2500	4.69(1)
Li	0.6666	0.3333	0.2500	4.1(2)
N	0.8596(2)	0.3059(3)	0.1230(2)	5.04(8)
C	0.8552(3)	0.1518(3)	0.1715(2)	5.43(9)
H1	0.833(5)	0.300(5)	0.036(3)	7.7(9)
H2	0.425(4)	0.032(5)	0.133(4)	6.8(8)
H3	0.757	0.055	0.134	7.4
H4	0.955	0.152	0.140	7.4

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
I	5.08(2)	5.08(2)	3.93(2)	0.0	0.0	2.54(1)
Li	3.9(2)	3.9(2)	4.3(4)	0.0	0.0	2.0(1)
N	4.89(9)	6.1(1)	6.53(8)	0.19(7)	0.48(7)	3.02(8)
C	5.7(1)	5.9(1)	5.8(1)	-1.17(9)	-0.12(9)	3.7(1)

Strukturbestimmung: Nach den photographischen Voruntersuchungen zeigt LiI*3*en* 6/mmm-Symmetrie. In den Raumgruppen, die sich aus den Auslöschungsgesetzen ergaben, gelang es nicht, ein sinnvolles Strukturmodell zu entwickeln; die thermischen Parameter der N- und C-Atome und die Geometrie des *en*-Moleküls deuteten auf das Vorliegen von Pseudosymmetrie. Nach Symmetrieabstieg in die Lauegruppe $\bar{3}$m ergab die

Verfeinerung des Modelles in der Raumgruppe $P\bar{3}1c$ sinnvolle intramolekulare Bindungslangen. Eine Differenzfouriersynthese mit konstruierten Methylenprotonen lieferte die Positionen der Aminoprotonen, deren Parameter anschließend erfolgreich verfeinert werden konnten. Nach einer Extinktionskorrektur verringerte sich der R-Faktor von 0.029 auf 0.020. Nach abschließender anisotroper Verfeinerung des Modells ergab eine Differenzfouriersynthese maximale Restelektronendichten von 0.4 Elektronen/Å^3, die auf Abbrucheffekte bei der Fouriersynthese zurückgeführt werden können.
Die Meßbedingungen und die Strukturparameter sind in den Tabellen 3.13. und 3.14. aufgeführt.

Strukturbeschreibung: LiI*3*en* bildet eine Inselstruktur mit Bauelementen, die aus Iodidionen und aus von N-Atomen dreier *en*-Moleküle oktaedrisch umgebenen Lithiumkationen bestehen (Abb. 3.13.).
Die ermittelte Li-N-Bindungslänge (2.263(2)Å) liegt in der Größenordnung der Summen aus v.d. Waals-Radius von N (Pauling (1973): 1.5Å) und dem Ionenradius von Li (Shannon (1976): 0.76Å). Parallel zu [001] verbrücken die Ethylenreste die Seitenkanten des Oktaeders. Die intramolekularen N-N-Abstände (2.877(4)Å) sind durch den Chelateffekt kürzer, und die intermolekularen N-N-Abstände (3.299(4), 3.335(4)Å) sind länger als der doppelte v.d. Waals-Radius (3.0Å) von N. Der Diederwinkel N-C-C-N beträgt 61.4°.
Die Bauelemente bilden für sich jeweils hexagonale Anordnungen, die in [$\bar{1}$10] um den Betrag der halben Flächendiagonalen der (001)-Fläche gegeneinander verschoben sind (Abb. 3.14.). Die Oktaeder in aufeinanderfolgenden Schichten sind enantiomer, da sie durch eine c-Gleitspiegelebene ineinander überführt werden (Abb. 3.15.).
Jedes Bauelement ist in 5:5-Koordination von entgegengesetzt geladenen Nachbarn trigonal bipyramidal umgeben. Der Aquator der Bipyramiden ist parallel (001) angeordnet (Abb. 3.14.).

Abb. 3.13. a), b): LiI*3*en*;
a) Oktaedrisch von sechs N-Atomen dreier *en*-Moleküle umgebenes Li. Die H1-N- bzw. H2-N-Bindungslängen betragen 0.86(3)Å bzw. 0.92(4)Å und der H1-N-H2-Bindungswinkel 108°. Die Methylenprotonen sind mit idealisierten Tetraederwinkeln und fixiertem Abstand (0.96Å) konstruiert.
b) Bindungswinkel an Li und im *en*-Molekül. Die Standardabweichungen betragen eine Einheit der letzten Stelle.

a) **b)**

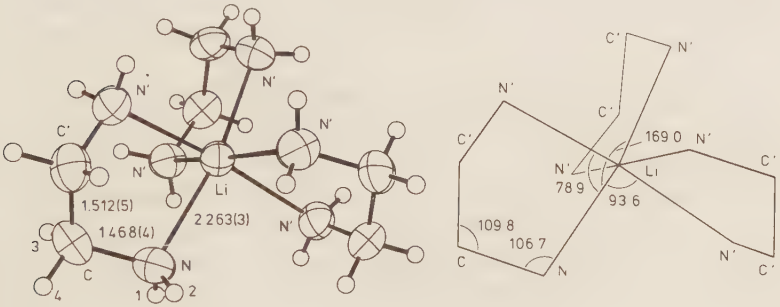
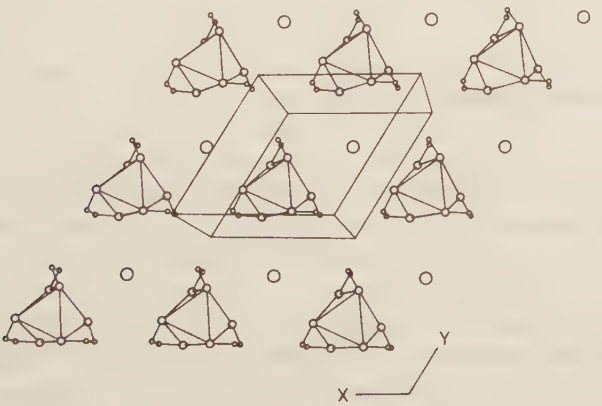
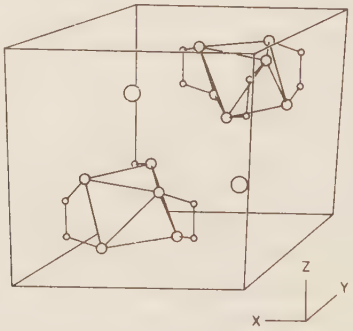


Abb. 3.14: LiI*3*en*; Blick etwa entlang [001], Polyederdarstellung in $0 \leq z \leq 0.5$ ohne Protonen. Große Kreise I, N: auf den Ecken der Oktaeder, C: die N-Atome verbrückend.



Die Iodionen bilden schwache Wasserstoffbrücken mit den Aminoprotonen; die H-I-Abstände (H1: 3.24(4)Å, H2: 3.21(4)Å liegen nur knapp unter der Summe der v.d. Waals-Radien von H und I [Pauling (1973): 3.35Å].

Abb. 3.15.: LiI*3*en*; Anordnung der Bauelemente in der Elementarzelle, Polyederdarstellung ohne Protonen. Große Kreise I, N: auf den Ecken des Oktaeders, C: verbrückend.



3.2. Zusammenfassung und Diskussion

In diesem Kapitel werden die wesentlichen Strukturmerkmale der untersuchten Verbindungen zusammengefaßt. Die gefundenen intramolekularen Bindungslängen in den organischen Komponenten werden mit Literaturwerten verglichen.

Auf dem Beiblatt (S. 1) sind die bis heute strukturchemisch untersuchten Addukte von Lithiumhalogeniden mit organischen Komponenten zusammen mit Hydraten von Addukten nach steigen-

dem Kondensations- bzw. Vernetzungsgrad der Bauelemente aufgeführt. In Spalte 1 sind die Koordinationszahlen der Li-Kationen angegeben; ist nur eine Zahl aufgeführt erfolgt die Koordination ausschließlich über Solvatmoleküle, bei Angabe einer Summe ist Li sowohl von Solvatmolekülen als auch von Halogenidionen koordiniert. Die Koordinationspolyeder um die Li-Kationen sind in Spalte 3 schematisch dargestellt; die Vernetzung der Polyeder über zweizähnige Liganden ist in Spalte 4 aufgeführt. Literaturangaben sind der letzten Spalte zu entnehmen. Die beobachteten Bauelemente werden nachfolgend kurz beschrieben.

Mit **6** bzw. **4** Donatoren aus Solvatmolekülen wird Li oktaedrisch bzw. tetraedrisch koordiniert. Es entstehen Inselstrukturen mit isolierten solvatisierten Ionen, die in LiI*3*en* (einzige Verbindung mit oktaedrischer Koordination von Li) hexagonal und in LiI(Br,Cl)*4Methanol verzerrt kubisch gepackt sind. Zweizähnige Liganden vernetzen in LiCl(Br,I)*2*en* bzw. LiCl(Br)*2*gly* die Tetraeder zu Ketten bzw. dreidimensionalen Bauzusammenhängen.

Bei **3+1-Koordination** werden die Li-Kationen tetraedrisch von Solvatmolekülen und einem Halogenidion koordiniert. Es werden Inselstrukturen mit solvatisierten Ionenpaaren aufgebaut, wie in LiCl*2Pyridin*H_2O und LiCl*1,4-Dioxan*H_2O; in der Dioxan-Verbindung wird weitere Vernetzung zu Ketten beobachtet.

Kombination von **3+1- und 2+2-Koordination** tritt in LiBr(I)**gly* auf. Die Ecken der alternierend über O-Atome und Bromidionen zu Ketten verknüpften Tetraeder werden von Ethylenresten der *gly*-Moleküle verbrückt.

Bei **2+2-Koordination** sind die Li-Tetraeder über zwei Halogenidionen verknüpft. Kantenverknüpfung zu Dimeren läßt in LiCl*1,4-Dioxan Inseln entstehen, durch Eckenverknüpfung werden in LiI**en* und LiCl(Br)**en* Ketten gebildet. Die Dioxan-Moleküle vernetzen wie auch die *en*-Moleküle im Falle des Iodids zu Schichten, im Falle der Cl(Br)-Phasen zu einem dreidimensionalen Strukturverband.

Tab. 3.15.: Intramolekulare Bindungslängen in den reinen organischen Komponente im Vergleich zu den in den Addukten beobachteten [Å].

Verbindung	Li-N	Li-O	Li-X	C-N	C-O	C-C	Ref.
en				1.47(1)		1.51(2)	[1]
LiCl*2en	2.07(1)			1.51(1)		1.50(1)	[2]
	2.07(1)			1.48(1)		1.50(1)	
LiBr*2en	2.08(3)			1.47(2)		1.53(2)	[2]
	2.06(2)			1.47(2)		1.53(2)	
LiBr*en	2.07(1)		2.55(2)	1.46(1)		1.53(2)	[3]
LiI*en	2.044(3)		2.857(6)	1.469(3)		1.514(4)	[3]
LiI*3en	2.263(3)			1.468(4)		1.512(5)	[3]
Pyridin				1.333(3)		1.381(3)	[4]
				1.347(3)		1.393(3)	
LiCl*Pyridin	2.01(3)		2.38(4)	1.40(3)		1.39(3)	[5]
				1.31(2)		1.40(3)	
LiCl*2Pyridin*H$_2$O	2.05(2)	1.94(2)	2.33(2)	1.31(1)		1.46(2)	[6]
				1.30(2)		1.41(2)	
Methanol					1.42(3)		[7]
LiI*4Methanol		1.922(6)			1.40(1)		[2]
gly					1.416(7)	1.506(9)	[8]
LiCl*2*gly*		1.924(7)			1.423(4)	1.514(8)	[2]
		1.939(6)			1.428(4)	1.520(7)	
LiBr**gly*		1.91(1)			1.44(1)	1.49(1)	[2]
		2.04(1)			1.42(1)	1.51(1)	
		2.05(1)			1.43(1)		
		2.06(1)					
LiCl*Dioxan		1.88(4)	2.39(4)				[9]
LiCl*Dioxan*H$_2$O		1.97(2)	2.349(2)				[10]
		1.90(2)					

Ref.: [1] Jamet-Delcroix (1973); [2] Durant et al. (1967)I; [3] diese Arbeit, [4] Mootz & Wussow (1981); [5] Durant et al. (1966)II; [6] Durant et al. (1967)II; [7] Tauer & Libscomb (1952); [8] Bright et al.(1971); [9] Durant et al. (1966)I; [10] Durant & Griffè (1968)

*in (1-Phenylbutane-1,3dionato)(ethylenglykol)-sodium

Die **1+3-Koordination** erfordert Verknüpfung über drei Halogenidionen. In LiCl*Pyridin sind die Tetraeder über je zwei gemeinsame Kanten zu einem Band kondensiert, in dem die nicht verknüpfenden Ecken der Tetraeder alternierend zu beiden Seiten angeordnet sind.
Jedes Donorzentrum aus Solvatmolekülen koordiniert in diesen Verbindungen im allgemeinen nur einfach (Ausnahme LiBr(I)*_gly_); freie, nicht koordinierende Donatoren werden nicht beobachtet. Berücksichtigt man nur das Acceptor-Donator-Verhältnis, sollten in Verbindungen wie LiCl*3Methanol Ionenpaare und in LiCl*Pentaerythrit isolierte Ionen auftreten.

Die **Li-N-Bindungslängen** (Tab. 3.15) liegen bei tetraedrisch koordinierten Li-Kationen im Bereich von 2.01Å bis 2.08Å, bei oktaedrischer Koordination wird ein Abstand von 2.26Å beobachtet [Summe aus v.d. Waals-Radius von N und Li-Kationenradius für KZ= 4, Pauling (1973): 2.10Å, KZ= 6 Shannon, (1976): 2.26Å]. Die **Li-O-Abstände** (Tab. 3.15.) liegen im Bereich von 1.88Å bis 2.06Å [Summe aus v.d. Waals-Radius von O und Li-Kationenradius für KZ= 4 Pauling (1973): 2.00Å].

Wasserstoffbrücken zwischen Halogenidionen und Hydroxyl- bzw. Aminogrupppen tragen zur Stabilisierung der Kristallstrukturen bei. In den Inselstrukturen LiBr(I)* 4Methanol, LiCl(Br)*2_gly_, LiCl(Br,I)*2_en_ und LiI*3_en_ sind die Wasserstoffbrücken das Bindeglied zwischen den solvatisierten Kationen und den Anionen. In der Kettenstruktur von LiBr(I)*_gly_ bzw. der Schichtenstruktur von LiI*_en_ wird dreidimensionaler Aufbau durch Wasserstoffbrücken realisiert. Die größere Elektronegativität des Sauerstoffs gegenüber dem Stickstoff zeigt sich in den stärkeren Wasserstoffbrücken; so sind in LiBr*_gly_ die O-Cl-Abstände kleiner als die Summe der v.d. Waals-Radien, während in LiBr*_en_ die N-Cl-Abstände größer als die der Summe der v.d. Waals-Radien der Atome sind.

Die **intramolekularen Bindungslängen der Solvatmoleküle** (Tab. 3.15.) sind im Vergleich zu den Bindungslängen in den Reinsubstanzen kaum verändert.

4. Ionenleitfähigkeiten

4.1. Messungen und Ergebnisse

Die Messungen wurden am Max-Planck-Institut für Festkörperforschung von Frau B. Schoch und Herrn Priv.-Doz. Dr. W. Weppner durchgeführt. Auswertung und Interpretation erfolgten in Kontakt mit Herrn Weppner.

Präparatives: Zur Präparation der Addukte wurden stöchiometrische Gemische der jeweiligen Randkomponenten eingesetzt. Die Verbindungen mit einwertigen Alkoholen konnten in den Meßzellen (s.u.) durch Aufschmelzen von Mischungen der Randkomponenten und anschließendes Abkühlen kristallin erhalten werden.
Zur Präparation der Verbindungen mit *gly*, Pentaerythrit und *en* wurden die Edukte in Duranglasampullen eingeschmolzen. Kongruent schmelzende Phasen konnten durch Aufschmelzen und mehrtägiges Anlassen bei tieferen Temperaturen (je nach Schmelzpunkt der Verbindung zwischen 40°C-80°C) kristallisiert werden. Inkongruent schmelzende Phasen und Phasen mit peritektoidem Zersetzungsverhalten wurden durch Mehrfachumsetzungen bei Temperaturen 10°C-30°C unterhalb der Zersetzungstemperaturen der jeweiligen Phasen präpariert. Die Reaktionsgemische wurden zwischen den Umsetzungen gemörsert. Die Identität der so präparierten Phasen wurde thermoanalytisch und röntgenographisch gesichert.

Experimentelles: Die impedanzspektroskopische Bestimmung der Ionenleitfähigkeit im Frequenzbereich von 10 Hz bis 200 kHz

erfolgte mit Hilfe eines Niederfrequenz-Impedanzanalysators (HP 4192A). In der imaginären Impedanzebene ergaben sich Halbkreise, die bis zum Nullpunkt extrapoliert werden konnten und von einer Geraden mit einem Winkel von ca. 45° gefolgt wurden. Zur Analyse konnte daher ein einfacher Debey'scher Ersatzkreis verwendet werden. Der verwendete Versuchsaufbau ist von Schoch et al. (1984) beschrieben.
Die Proben waren polykristallin, wobei die kongruent schmelzenden Addukte mit Alkoholen als **Regulus** und die übrigen Phasen in Form von **Presslingen** vermessen wurden.
Die Messungen am Regulus erfolgten in Duranglasgefäßen mit Schraubverschluß und Durchführungen für Elektrodenzuleitungen (Abb. 4.1.). Die durch Teflonscheiben planparallel gehaltenen Elektroden wurden in die Schmelzen der Verbindungen eingetaucht und waren nach Abkühlen und Kristallisation im System fixiert.
Verbindungen mit Pentaerythrit (Dampfdruck unter den Meßbedingungen zu vernachlässigen) wurden als Presslinge in den üblichen Apparaturen unter strömendem Inertgas vermessen.

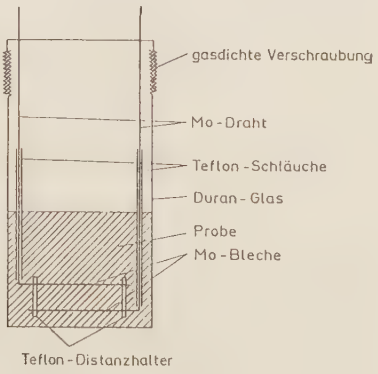


Abb. 4.1.: Meßzelle zur Bestimmung der Ionenleitfähigkeit am Regulus

Bei den *gly*- und *en*-Phasen war der Dampfdruck der organischen Komponente nicht zu vernachlässigen. Um die Zersetzung der Verbindungen auszuschließen, wurden die Presslinge dieser Verbindungen in KPG-Rohren (Länge ca. 20cm) zentriert und zwischen Planschliffrohren, durch die die Elektrodenzuleitungen geführt wurden, fixiert.
Als Elektrodenmaterial wurde Mo-Blech verwendet. Die Messungen erfolgten in Aufheiz- und Abkühlphase; die Meßverläufe sind den Abbildungen 4.2.-4.7. zu entnehmen.

Ergebnisse: In den Abbildungen 4.2.-4.7. sind die Produkte aus Leitfähigkeit σ und absoluter Temperatur T logarithmisch gegenüber der inversen Temperatur aufgetragen. Die Ionenleitfähigkeit zeigt im allgemeinen Arrhenius-Verhalten. Abweichungen vom linearen Verlauf in der Nähe der Schmelzpunkte der jeweiligen Verbindungen sind wahrscheinlich auf Temperaturinhomogenitäten innerhalb der Meßzellen und dadurch bedingtes partielles Aufschmelzen der Proben zurückzuführen.

Verbindungen mit Methanol (Abb. 4.2.): Die Ionenleitfähigkeit der 1:4-Methanolphasen sinkt vom Iodid (c) über das Bromid (b) zum Chlorid (a). Entsprechend weist die Schmelze des Iodids auch eine höhere Leitfahigkeit im Vergleich zum Bromid auf. Das inkongruent schmelzende Chlorid wurde nur im Solidusbereich untersucht. Durch Abschrecken erhaltene Glaser des Iodids (d) zeigen gegenuber der kristallinen Phase erheblich reduzierte Leitfahigkeit.

Verbindungen mit n-Propanol (Abb. 4.3.): Bei Phasen mit n-Propanol ist eine Abnahme der Leitfähigkeit beim Übergang vom Chlorid (b) über das Iodid (d) zum Bromid (c) zu erkennen; die Aktivierungsenergien sind nahezu gleich.
Im Falle der Phasen mit Ethanol konnten nur bei dem Chlorid (a), welches großere Leitfähigkeit als die entsprechende

Phase mit n-Propanol aufweist, reproduzierbare Meßergebnisse erhalten werden.

Abb. 4.2.a-d: Ionenleitfähigkeiten von LiX*4Methanol (X=Cl, Br, I), kristalline Phasen a-c; amorphes LiI*4Methanol d.

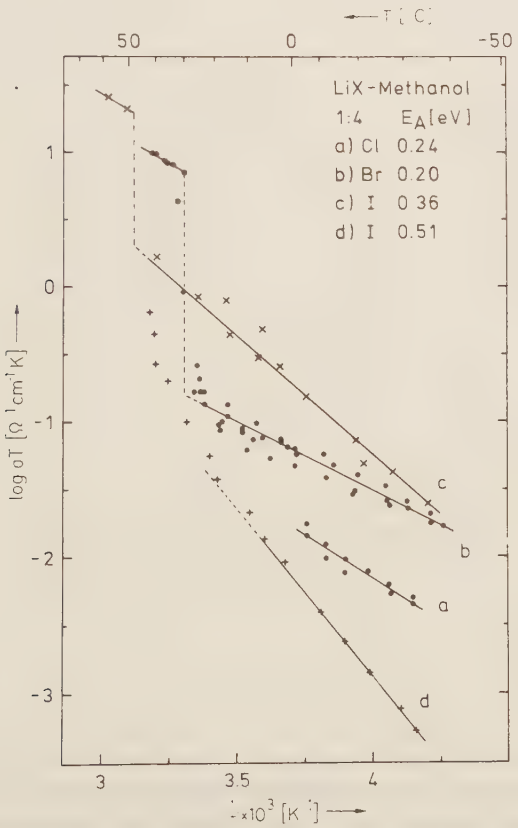
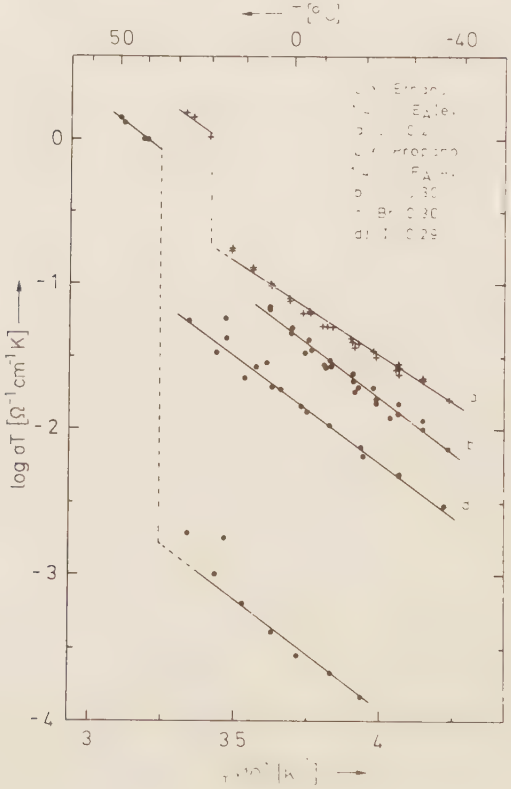


Abb.: 4.3.a-d: Ionenleitfähigkeiten von LiCl*4Ethanol a; LiX*4n-Propanol (X=Cl, Br, I) b-d.



Verbindungen mit gly (Abb. 4.4.): Bei den isotypen Chlorid- und Bromidphasen mit 1:2-Zusammensetzung sinkt die Leitfähigkeit vom Chlorid zum Bromid (a,b); die Aktivierungsenergien sind etwa gleich. Im Falle der isotypen Bromid- und Iodidphasen mit 1:1-Zusammensetzung zeigt das Iodid gegen-

über dem Bromid die höhere Leitfähigkeit (c,d). Allgemein sinkt die Leitfähigkeit mit zunehmendem Halogenidgehalt in diesen Verbindungen. Die Leitfähigkeiten des 1:1-Chlorids und 2:3-Iodids waren im Solidusbereich nicht meßbar.

Abb. 4.4.a-d: Ionenleitfähigkeiten von LiX*2*gly* (X=Cl,Br) a,b; LiX**gly* (X=Br,I) c,d.
Abb. 4.5.a-c: Ionenleitfähigkeiten von LiX*Pentaerythrit (X=Cl,Br) a,b; 2LiI*Pentaerythrit c.

Abb. 4.4. .

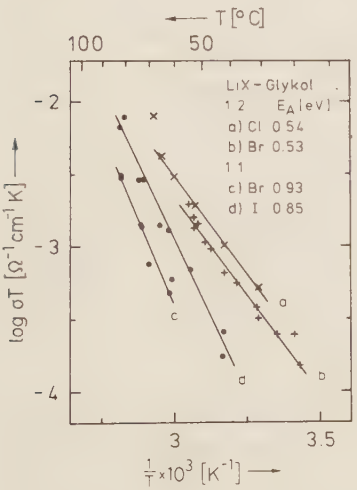
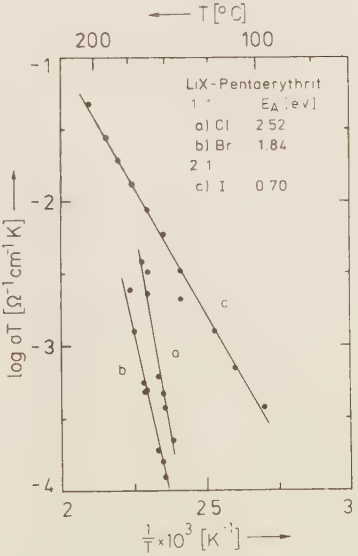


Abb. 4.5.



Verbindungen mit Pentaerythrit (Abb. 4.5.): Das 1:1-Chlorid weist eine höhere Leitfähigkeit als das entsprechende Bromid auf (a,b). Die Leitfähigkeit des 2:1-Iodids (c) ist höher als die des 1:1-Chlorids bzw. Bromids.

Verbindungen mit *en* (4.6.-4.7.): Im Falle der isotypen 1:1-Chlorid- und Bromidaddukte steigt die Leitfähigkeit vom Chlorid zum Bromid (4.6. b,c); die Aktivierungsenergien verhalten sich umgekehrt. Ein deutlich anderes Verhalten zeigt das Iodid (Abb. 4.6. d) mit der bei tiefen Temperaturen höherer Leitfähigkeit als das Chlorid und Bromid und einer signifikant niedrigeren Aktivierungsenergie.

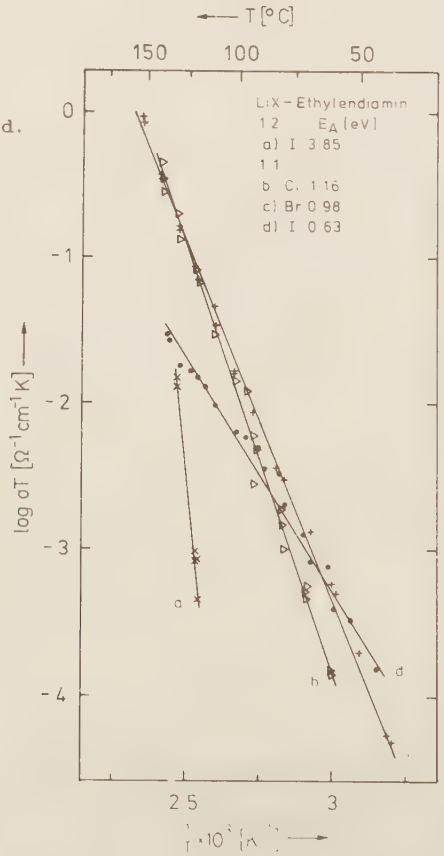
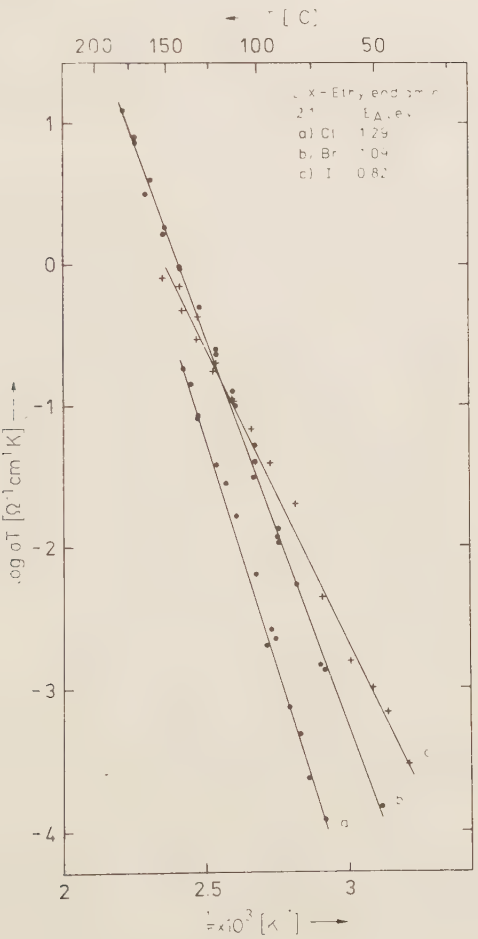


Abb. 4.6.a-d:
Ionenleitfähigkeiten von LiI*2*en* a; LiX**en* (X=Cl,Br,I) b-d.

Abb. 4.7.a-c.: Ionenleitfähigkeiten von
2LiX**en* (Cl, Br, I) a-c.



Bei den 2:1-Addukten sinkt die Leitfähigkeit mit abnehmendem Molekulargewicht der Verbindungen (Abb. 4.7.a-c); es zeigt sich kein systematischer Gang der Aktivierungsenergien.
Die Leitfähigkeit der 1:3-Iodidphase konnte im Solidusbereich nicht gemessen werden. Abgesehen vom Iodid (Abb. 4.6.a) gelang es im Falle der 1:2-Addukte auch nach wiederholtem Aufheizen und Abkühlen der Proben nicht, reproduzierbare Meßwerte zu erhalten.

Zusammenfassung (s. Beiblatt S. 2): Die höchsten Leitfähigkeitswerte werden bei Addukten mit einwertigen Alkoholen beobachtet, wobei mit zunehmender Größe des organischen Restes eine Tendenz zur Abnahme der Leitfähigkeit besteht. Bei LiI*4Methanol ist die hohe Leitfähigkeit im wesentlichen an den kristallinen Zustand gebunden. Die Verbindungen mit zweizähnigen Liganden zeigen gegenüber Phasen mit monofunktionellen Liganden reduzierte Leitfähigkeit; die Leitfähigkeit der *gly*-Phasen ist dabei größer als die der Phasen mit *en*. Bei gegebenem Liganden nimmt im allgemeinen die Leitfähigkeit mit zunehmendem Halogenidanteil ab. Die Phasen mit Pentaerythrit zeigen die geringste Leitfähigkeit der hier untersuchten Verbindungen.

4.2. Beziehungen zwischen Ionenleitfähigkeiten und Kristallstrukturen

In diesem Kapitel werden Modellvorstellungen zu den Ionenleitungsmechanismen vorgestellt; das abgestufte Leitfähigkeitsverhalten der Phasen wird unter strukturchemischen Aspekten diskutiert.

Verbindungen mit isolierten Ionen:
Die Ionenleitfähigkeiten der Verbindungen mit einwertigen Alkoholen sind im Festkörper nur um zwei Zehnerpotenzen nie-

driger als in den Schmelzen; die Aktivierungsenergien sind in gleicher Größenordnung. Es liegt daher nahe, Ähnlichkeiten in den Leitungsmechanismen in fester und flüssiger Phase anzunehmen.

In der flüssigen Phase ist Bewegung solvatisierter Kationen anzunehmen. Entsprechende Voraussetzungen für einen derartigen Vorgang sind auch in den Kristallstrukturen der 1:4-Addukte mit Methanol gegeben. Die Halogenidmatrix bietet den hier gebildeten $(Li*4Methanol)^+$-Tetraedern (s. Kap. 3.1.1.) in nächster Nachbarschaft freie Tetraederlucken, über die eine Ionenwanderung ablaufen kann.

Die Ionenleitfähigkeit der Phasen mit sterisch anspruchsvolleren Liganden sinkt nicht in dem Umfang, wie es durch die vergrößerten Bauelemente zu erwarten wäre; vielmehr liegt die Leitfähigkeit der Ethanol- und n-Propanol-Phasen etwa in gleicher Größenordnung wie die der Methanol-Phasen (s. Beiblatt S. 2).
Die O-Atome der Alkoholmolekule können über ihre freien Elektronenpaare grundsätzlich zwei Li-Kationen solvatisieren; dies ist in der Kristallstruktur von LiBr*gly (Kap. 3.1.2) realisiert. Die O-Atome sind also (im Gegensatz zu den N-Atomen der Aminogruppen) in der Lage, Li-Kationen auch auf Zwischengitterplätzen zu solvatisieren. Hier wäre z.B. die Anordnung eines zusätzlichen Kations auf der Fläche oder einer Kante eines bereits besetzten Koordinations-Tetraeders denkbar. Die damit verbundene sterische Beanspruchung des Kristallverbandes könnte bei den einwertigen Alkoholen durch Rotation oder Veränderung ihrer Lage kompensiert werden, da die Moleküle über relativ schwache Wechselwirkungen mit dem Kristallverband verknüpft sind. Aufgrund dieser Flexibilität der Alkoholmoleküle kann die Bewegung von Li-Kationen zumindest durch Umorientierung in gewissem Umfang mitvollzogen werden; die Kationen können während ihrer Translation partiell solvatisiert bleiben, bis sie zu weiteren Alkoholmolekülen gelangen und von ihnen erneut vollständig abgesättigt

werden. Die Kationen würden somit "weitergereicht", wobei die Aufnahme neuer O-Li-Wechselwirkungen und ihre Auflösung nacheinander (erfordert niegrigere Aktivierungsenergie) erfolgen können. In Einklang mit diesen Überlegungen steht die Abnahme der Ionenleitfähigkeit beim Übergang zu Verbindungen mit *gly* und Pentaerythrit, da hier die Flexibilität der Solvatmoleküle über Wechselwirkungen weiterer funktioneller Gruppen mit dem Kristallverband vermindert wird.
Die hier vorgestellten Modelle für den Ionenleitungsmechanismus schließen einander nicht aus. Denkbar ist auch die kollektive Bewegung von Li-Kationen mit nur wenigen Solvatmolekülen im Kristallverband.

Verbindungen mit Kation-Anion-Kontakten:
Bei diesen Verbindungen wird entsprechend der hier autretenden stärkeren Wechselwirkungen zwischen den Kationen und Anionen geringere Leitfähigkeit beobachtet. Die größere Basizität der N-Atome gegenüber den O-Atomen fuhrt in Verbindungen mit *en* zu stärkerer Fixierung der Li-Kationen; dies zeigt sich in entsprechend geringeren Leitfähigkeiten der Phasen mit *en* gegenüber den Phasen mit *gly*.

5. Zusammenfassung der Ergebnisse

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Phasenbeziehungen in den Systemen LiX (X=Cl,Br,I) - Methanol, Ethanol, n-Propanol, *gly*, Pentaerythrit und *en* thermoanalytisch und röntgenographisch bestimmt. Die in den Systemen beobachteten Zusammensetzungen der intermediären Phasen sind: 1:4 mit einwertigen Alkoholen; 1:2, 1:1 mit *gly*; 1:1, 2:1 mit Pentaerythrit und 1:2, 1:1, 2:1 mit *en*. Die thermische Beständigkeit der Phasen wächst mit zunehmender Zähnigkeit der Liganden; bei Verbindungen mit mehrzähnigen Liganden nimmt die thermische Beständigkeit mit steigendem Halogenidgehalt zu.

Die Kristallstrukturen einer Reihe von Phasen der Systeme konnten mit Einkristallmethoden bestimmt werden. Isotypiebeziehungen wurden durch Röntgenpulveruntersuchungen belegt.

In LiI*4Methanol wird der Strukturverband aus $(Li*4Methanol)^+$-Tetraedern und Iodidionen gebildet. Es besteht Strukturverwandtschaft zur Zinkblende. In der Kristallstruktur von LiCl*2*gly* werden die Li-Kationen tetraedrisch von vier O-Atomen von vier *gly*-Molekülen umgeben. Die Ethylenreste vernetzen die Tetraeder zu einem dreidimensionalen Gerüst, in dessen röhrenförmigen Hohlräumen die Halogenidionen positioniert sind. In LiBr**gly* existieren zwei Arten von Li-Kationen: ein Li wird von zwei Br sowie zwei O, ein weiteres Li wird von einem Br und drei O tetraedrisch koordiniert. Die Tetraeder sind alternierend über Br und O zu Vierer-Einfachketten verknüpft. In LiBr**en* und LiI**en* werden über Halogenidionen zu Ketten kondensierte $LiN_{2}X_{2/2}$-Tetraeder (X=Br,I) gebildet, die im Falle des Bromids zu Zweier-Einfach- und im Falle des Iodids zu Einer-Einfachketten verknüpft sind. Die Ethylenreste vernetzen das Bromid insgesamt zu einem dreidimensionalen und das Iodid zu einem zweidimensionalen Strukturverband. LiI*3*en* bildet eine Inselstruktur mit oktaedrisch von N-Atomen dreier *en*-Moleküle koordinierten Li-Kationen und isolierten Iodidionen. Kationen-Oktaeder und Iodidionen umgeben einander in trigonal bipyramidaler Anordnung (5:5-Koordination).
Eine zusammenfassende Interpretation der Kristallstrukturen der Verbindungen weist auf einen Zusammenhang zwischen der Anzahl von Donatorfunktionen der Solvatmoleküle und dem Verknüpfungsgrad der Koordinationspolyeder um die Li-Kationen.

Die impedanzspektroskopisch bestimmten Ionenleitfähigkeiten der Addukte nehmen in der Reihenfolge von Verbindungen mit einwertigen Alkoholen über Verbindungen mit *gly* und *en* zu Phasen mit Pentaerythrit ab.

Die hohen Ionenleitfähigkeiten der 1:4-Addukte mit einwertigen Alkoholen lassen sich in Anlehnung an Verhältnisse in Schmelzen bzw. Lösungen diskutieren. Unter Berücksichtigung der strukturspezifischen Gegebenheiten in den kristallinen Verbindungen wurden Modelle für den Mechanismus der Ionenleitung entwickelt.

6. Anhang

6.1. Rechenprogramme

AGL — K. F. Tebbe, Köln
Programm zur Berechnung von $\sin^2\theta$-Werten sowie zur Ausgleichsrechnung von Gitterkonstanten.

LAZY-PULVERIX — Yvon, K. Jeitschko, W. & Parthe, E. (1976) A Progamm to Calculate X-Ray and Neutron Diffraction Powder Patterns - Version of December 1977. Laboratoire de Cristallographie aux Rayons-X, Universitè de Genève, Geneva, Switzerland.

SHELXTL — Sheldrick, G.M. (1979) Structure Determination System - Revision 4.1 August 1983. Nicolet XRD Corp., Cupertino, Calif., USA

6.2. Zusammenfassung der kristallographischen Daten

Verbindung	Raumgr.	Gitterkonstanten [Å, °] a	b	c	ß	
LiCl*4Methanol	$I\bar{4}$	8.784(2)		6.577(2)		P
LiBr*4Methanol	$I\bar{4}$	9.030(2)		6.572(4)		P
LiI *4Methanol	$I\bar{4}$	9.405(5)		6.554(4)		E
LiCl*2*gly*	C2/c	12.558(4)	12.549(4)	11.241(4)	107.08(3)	E
LiBr*2*gly*	C2/c	13.05(2)	12.89(1)	11.21(1)	107.3(1)	P
LiBr**gly*	$P2_1/n$	14.457(8)	8.891(6)	7.835(5)	92.24(5)	E
LiI **gly*	$P2_1/n$	14.75(1)	9.278(5)	8.269(9)	91.7(2)	P
LiCl**en*	Pnma	6.312(6)	13.97(1)	6.317(6)		P
LiBr**en*	Pnma	6.597(3)	14.075(6)	6.572(3)		E
LiI **en*	$P\,2_1/m$	4.959(2)	10.566(2)	6.029(2)	101.33(3)	E
LiCl*2*en*	C2/c	8.88(4)	12.64(3)	8.10(4)	93.0(3)	E*
LiBr*2*en*	C2/c	8.99(3)	12.69(3)	8.32(4)	93.8(3)	E*
LiI **2en*	C2/c	9.34(2)	13.06(2)	8.71(1)	93.7(4)	P
LiI *3*en*	P31c	9.158(6)		9.625(5)		E

*Durant et al. (1967)I
P: Untersuchungen am Pulver, E: Einkristalluntersuchungen

6.3. Röntgenpulverdaten und Röntgenpulverdiagramme

Da die Intensitäten der Röntgenpulverreflexe durch Textureffekte beeinträchtigt sind, wird die beobachtete Intensität nur qualitativ angegeben, wobei folgende Abkürzungen verwendet werden: ss-sehr stark, s-stark, m-mittel, w-schwach, vw-sehr schwach.

LiCl*4Methanol, Meßtemperatur: -20°C

h	k	l	$d_{ber.}$	$d_{exp.}$	h	k	l	$d_{ber.}$	$d_{exp.}$
1	1	0	6.211	6.297	3	4	1	1.697	1.696
0	1	1	5.265	5.263	1	1	4	1.589	1.589
1	2	1	3.373	3.371	1	4	3	1.526	1.527
0	0	2	3.289	3.309	3	5	0	1.506	1.505
1	1	2	2.906	2.910	3	4	3	1.371	1.371
0	2	2	2.632	2.633	4	5	1	1.343	1.342
2	3	1	2.285	2.283	2	5	3	1.309	1.242
2	2	2	2.258	2.255	3	6	1	1.284	1.284
0	1	3	2.127	2.121	1	2	5	1.247	1.247
1	2	3	1.914	1.913	4	6	0	1.218	1.218
3	3	2	1.752	1.913					

LiCl*3Methanol, Meßtemperatur: 0°C

$d_{exp.}$	Int.	$d_{exp.}$	Int.	$d_{exp.}$	Int.	$d_{exp.}$	Int.
8.1242	s	3.3974	ss	2.4364	w	1.9323	w
6.8132	m	3.3580	ss	2.3818	m	1.8864	w
6.7409	w	3.3381	w	2.3195	w	1.8501	vw
6.5525	w	3.2069	w	2.2369	w	1.8389	vw
5.5082	m	3.1442	s	2.2224	vw	1.8286	vw
5.4315	w	3.0174	vw	2.2059	w	1.8091	w
4.9682	w	2.9553	m	2.1717	w	1.7766	w
4.3472	w	2.8021	w	2.1306	w	1.6899	vw
4.1393	w	2.7662	ss	2.1176	w	1.6665	vw
4.0559	ss	2.6992	m	2.0769	vw	1.6493	vw
3.6859	m	2.6742	m	2.0542	vw		
3.6213	s	2.5888	m	1.9816	vw		
3.4951	s	2.5564	w	1.9703	w		

LiBr*4Methanol, Meßtemperatur: 10°C

h	k	l	$d_{ber.}$	$d_{exp.}$	h	k	l	$d_{ber.}$	$d_{exp.}$
0	1	1	5.314	5.292	2	4	0	2.019	2.019
0	2	0	4.515	4.499	1	2	3	1.926	1.926
1	2	1	3.441	3.432	0	5	1	1.742	1.741
0	0	2	3.286	3.283	2	4	2	1.720	1.721
2	2	0	3.193	3.188	2	5	1	1.625	1.624
1	1	2	2.922	2.920	1	5	2	1.559	1.557
1	3	0	2.856	2.852	1	6	1	1.448	1.448
0	3	1	2.737	2.725	2	6	0	1.428	1.428
0	2	2	2.657	2.564	3	5	2	1.401	1.400
2	3	1	2.340	2.340	3	4	3	1.394	1.394
2	2	2	2.290	2.290	4	5	1	1.379	1.380
1	3	2	2.155	2.164	0	1	3	2.129	2.129

LiBr*3Methanol, Meßtemperatur: 0°C

$d_{exp.}$	Int.	$d_{exp.}$	Int.	$d_{exp.}$	Int.	$d_{exp.}$	Int.
7.9805	m	3.5621	s	2.6902	m	2.2215	w
6.8031	m	3.4402	w	2.6066	w	1.9734	w
5.3272	w	3.4207	m	2.5561	w	1.9434	w
5.2722	w	3.3887	m	2.5386	w	1.9078	w
5.0414	w	3.3266	w	2.4071	w	1.8548	w
4.0275	m	3.2579	w	2.2850	w	1.6967	w
3.7743	w	3.2204	w	2.2347	w		

2LiI*3Methanol, Meßtemperatur: -22°C

$d_{exp.}$	Int.	$d_{exp.}$	Int.	$d_{exp.}$	Int.	$d_{exp.}$	Int.
9.4857	m	3.0990	w	2.2970	m	1.8184	w
5.5111	m	3.0484	s	2.2736	m	1.7899	w
4.2576	ss	2.8123	s	2.2431	m	1.7793	w
4.1071	w	2.7563	s	2.1764	w	1.6997	vw
3.9893	m	2.7218	w	2.1232	m	1.6138	vw
3.8412	w	2.6810	w	2.0487	w	1.5463	vw
3.5382	ss	2.6657	m	1.9772	w	1.5301	vw
3.3834	m	2.5981	w	1.9574	w	1.5088	vw
3.3645	m	2.5890	w	1.9390	w	1.4953	vw
3.2455	w	2.4565	w	1.9112	w		
3.1749	m	2.3542	m	1.8593	w		

LiI*Methanol, Meßtemperatur: -15°C

$d_{exp.}$	Int.	$d_{exp.}$	Int.	$d_{exp.}$	Int.	$d_{exp.}$	Int.
7.5294	w	2.5011	s	1.8736	m	1.4447	w
4.9099	m	2.4481	w	1.8131	vw	1.4325	m
4.7260	w	2.3504	w	1.7882	w	1.3417	vw
3.7537	ss	2.3102	w	1.7496	s	1.3331	w
3.4235	m	2.2260	m	1.6987	w	1.2962	w
3.1895	w	2.1744	m	1.6798	m	1.2776	w
3.0353	w	2.1236	w	1.5422	m	1.2512	w
2.9806	s	2.0892	m	1.5254	w	1.2232	w
2.6746	w	2.0496	w	1.5150	w		
2.5812	w	1.9058	w	1.4985	m		

LiCl*4Ethanol, Meßtemperatur: 10°C

$d_{exp.}$	Int.	$d_{exp.}$	Int.	$d_{exp.}$	Int.	$d_{exp.}$	Int.
9.6066	ss	3.1897	w	2.4749	m	2.0902	vw
4.7903	m	3.1082	s	2.4378	w	2.0362	vw
4.4416	w	3.0561	m	2.4091	w	2.0221	vw
4.2454	w	2.8468	w	2.3885	w	2.0098	w
3.8925	ss	2.8234	m	2.3407	w	1.9949	vw
3.8373	ss	2.7550	w	2.2963	vw	1.9415	vw
3.7321	vw	2.6956	w	2.2460	vw	1.9283	w
3.6519	vw	2.6624	w	2.2333	w	1.8451	vw
3.6101	w	2.6426	m	2.1814	vw	1.7623	
3.4918	w	2.6060	w	2.1653	w		
3.4349	w	2.5201	vw	2.1311	vw		
3.2759	w	2.5064	w	2.1035	vw		

α-LiBr*4Ethanol, Meßtemperatur: 0°C

$d_{exp.}$	Int.	$d_{exp.}$	Int.	$d_{exp.}$	Int.	$d_{exp.}$	Int.
9.5019	s	3.8721	m	3.0007	w	2.4811	w
5.3764	w	3.8147	m	2.8847	w	2.4614	w

4.6978	w	3.6936	m	2.8204	w	2.2086	w
4.5256	m	3.2642	m	2.5493	w	2.1894	w
4.1633	w	3.2009	w	2.5406	w		
4.1109	w	3.1294	m	2.5181	w		

ß-LiBr*4Ethanol, Meßtemperatur: 10°C

$d_{exp.}$	Int.	$d_{exp.}$	Int.	$d_{exp.}$	Int.	$d_{exp.}$	Int.
9.2780	s	4.1489	w	3.0007	w	2.1983	w
6.6894	w	3.9659	m	2.5958	w	2.1029	w
5.4254	m	3.8066	m	2.5233	w	2.0246	w
5.3683	w	3.7241	w	2.4420	w	1.7018	w
5.3123	w	3.6415	m	2.2991	w		
4.5953	m	3.2583	m	2.2907	w		

2LiBr*3Ethanol, Meßtemperatur: -5°C

$d_{exp.}$	Int.	$d_{exp.}$	Int.	$d_{exp.}$	Int.	$d_{exp.}$	Int.
10.8399	s	3.8721	m	2.9933	w	2.2177	w
8.9049	s	3.7126	w	2.9333	w	2.1717	w
7.8070	w	3.6488	m	2.9053	w	2.1218	w
7.3541	s	3.5731	m	2.8825	w	2.0948	w
6.2873	m	3.4406	w	2.6728	m	2.0097	w
5.6850	w	3.3765	w	2.6347	w	2.0003	m
5.1513	w	3.3608	m	2.5830	m	1.9868	w
4.8705	w	3.3118	w	2.5440	w	1.8710	w
4.6551	w	3.2351	s	2.5147	w	1.8620	w
4.5029	w	3.1402	s	2.4861	m	1.8270	w
4.4088	m	3.1160	m	2.4484	w	1.6838	m
4.1585	m	3.0686	s	2.4245	w	1.6176	w
4.0280	w	3.0331	m	2.3062	w		

LiI*4Ethanol, Meßtemperatur: 10°C

$d_{exp.}$	Int.	$d_{exp.}$	Int.	$d_{exp.}$	Int.	$d_{exp.}$	Int.
8.3393	m	3.1758	w	2.5688	w	2.0971	w
7.6720	m	3.0662	m	2.5581	m	2.0376	w
4.8573	m	3.0007	w	2.4663	w	1.8902	w
4.1585	s	2.7756	w	2.4277	w	1.8270	w
3.8391	s	2.6671	w	2.4088	w	1.6163	w
3.5520	w	2.6441	w	2.3408	w		

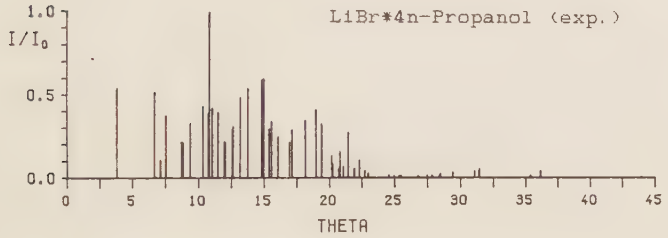
2LiI*3Ethanol, Meßtemperatur: 15°C

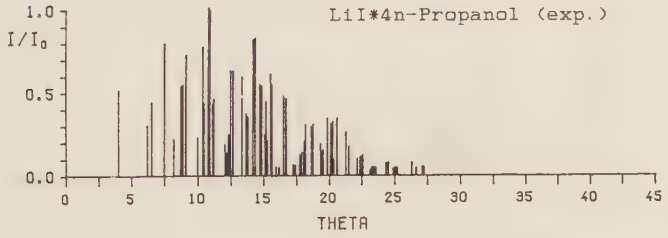
$d_{exp.}$	Int.	$d_{exp.}$	Int.	$d_{exp.}$	Int.	$d_{exp.}$	Int.
10.7413	m	3.7669	s	2.9570	w	2.1349	w
8.8826	m	3.7434	s	2.6729	m	1.6982	w
6.3433	m	3.5590	s	2.6384	m		
4.4196	m	3.3515	w	2.2442	w		

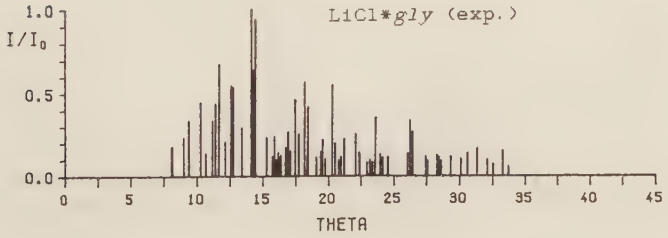
LiCl*4n-Propanol, Meßtemperatur: -10°C

$d_{exp.}$	Int.	$d_{exp.}$	Int.	$d_{exp.}$	Int.	$d_{exp.}$	Int.
11.1215	ss	4.0930	m	2.8975	s	2.2807	w
7.9473	w	3.9963	ss	2.8696	m	2.2622	w
7.7961	w	3.9436	ss	2.8259	w	2.2380	w
6.5153	w	3.9041	ss	2.8013	m	2.1243	w
6.4008	w	3.8823	s	2.7564	w	2.0459	m
6.2957	w	3.8467	s	2.6334	w	2.0372	m
6.2046	vw	3.7557	s	2.6110	vw	1.9871	w

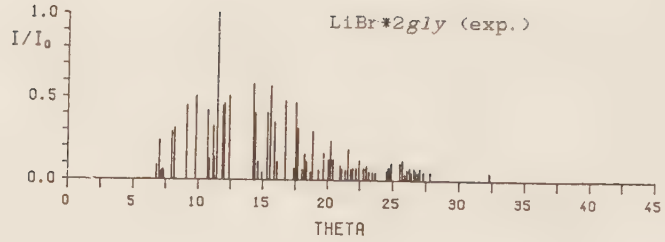
5.5354	m	3.7296	m	2.5873	w	1.9662	w
5.2854	w	3.6834	m	2.5619	vw	1.9032	w
5.1848	vw	3.6220	w	2.4992	w	1.8867	w
4.9114	vw	3.4943	w	2.4781	w	1.8362	w
4.8298	w	3.4113	m	2.4367	w	1.8344	w
4.4871	w	3.2487	s	2.3996	w	1.7464	w
4.3386	w	2.9972	w	2.3773	w	1.7222	w
4.2732	w	2.9797	w	2.3435	w	1.5215	vw
4.1570	w	2.9158	w	1.7222	w		

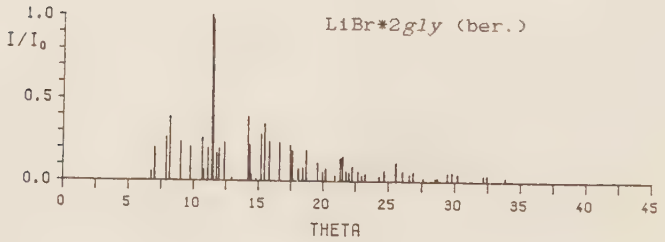


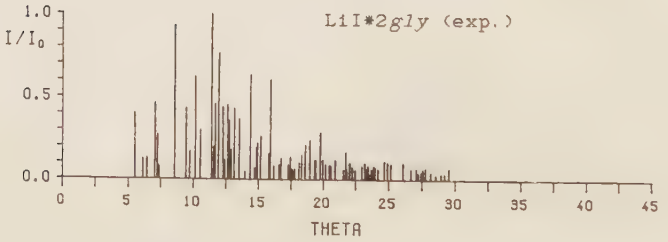


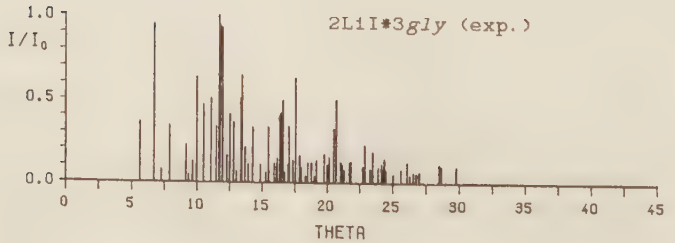


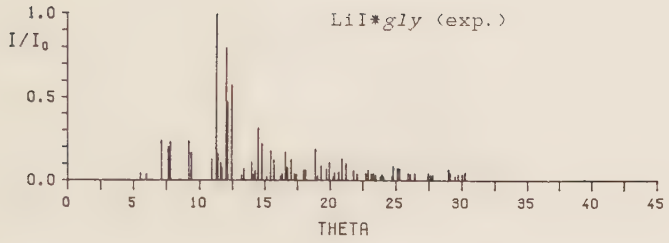
I 6.3.

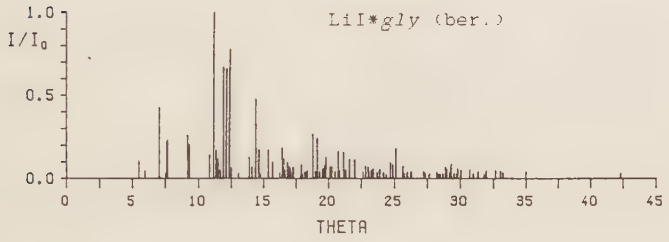

LiBr*2gly (exp.)
1.0
I/I0
0.5
0.0
0 5 10 15 20 25 30 35 40 45
THETA

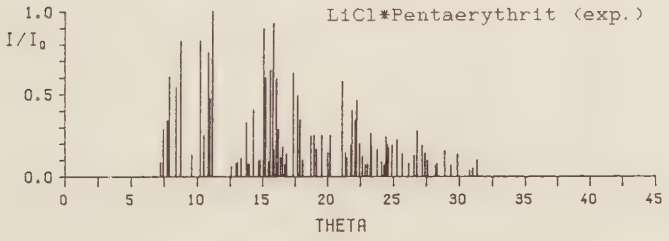

LiBr*2gly (ber.)
1.0
I/I0
0.5
0.0
0 5 10 15 20 25 30 35 40 45
THETA

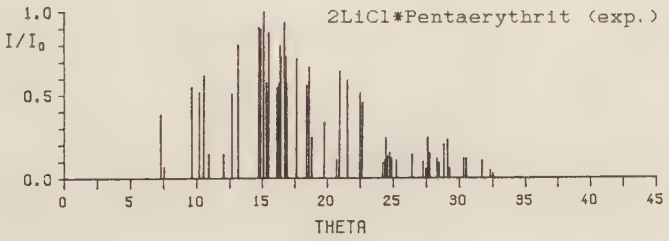

LiI*2gly (exp.)
1.0
I/I0
0.5
0.0
0 5 10 15 20 25 30 35 40 45
THETA

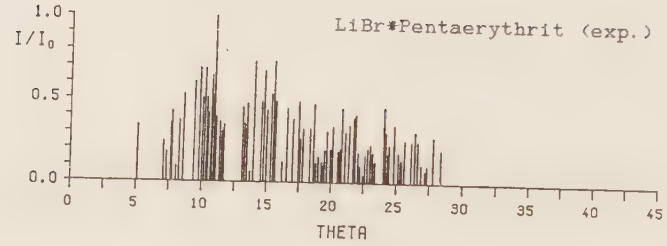

2LiI*3gly (exp.)
1.0
I/I0
0.5
0.0
0 5 10 15 20 25 30 35 40 45
THETA

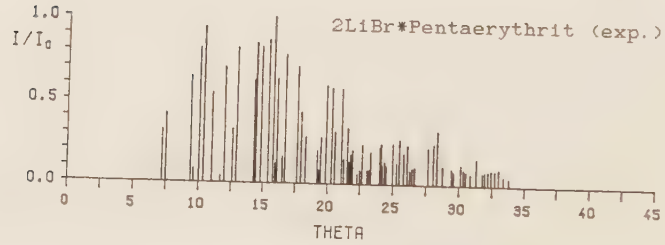

LiI*gly (exp.)
I/I0
1.0
0.5
0.0
0 5 10 15 20 25 30 35 40 45
THETA

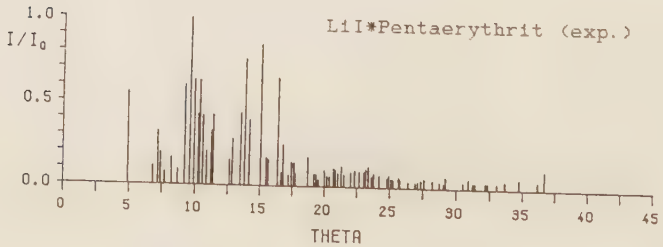

LiI*gly (ber.)
I/I0
1.0
0.5
0.0
0 5 10 15 20 25 30 35 40 45
THETA

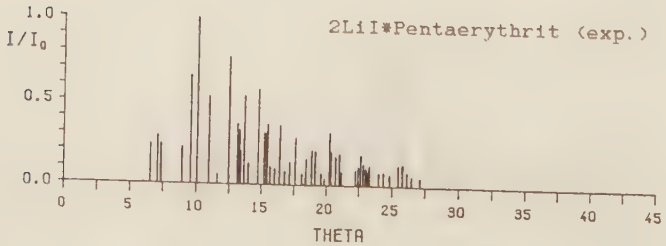

LiCl*Pentaerythrit (exp.)
I/I0
1.0
0.5
0.0
0 5 10 15 20 25 30 35 40 45
THETA

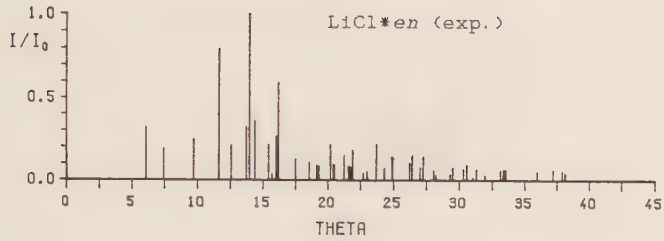

2LiCl*Pentaerythrit (exp.)
I/I0
1.0
0.5
0.0
0 5 10 15 20 25 30 35 40 45
THETA

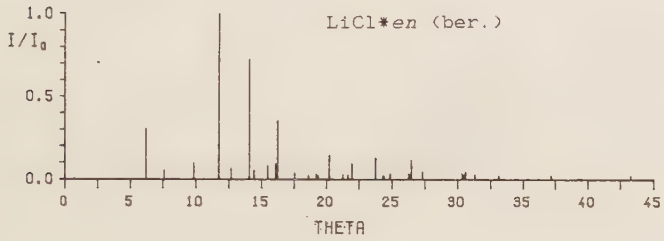

LiBr*Pentaerythrit (exp.)
1.0
I/I0
0.5
0.0
0 5 10 15 20 25 30 35 40 45
THETA

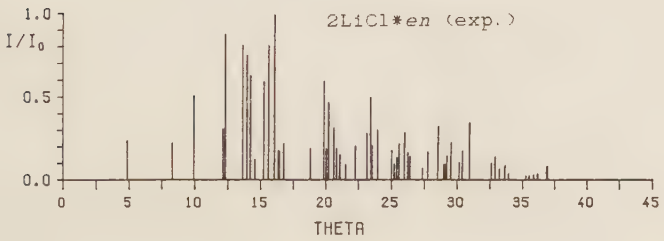

2LiBr*Pentaerythrit (exp.)
1.0
I/I0
0.5
0.0
0 5 10 15 20 25 30 35 40 45
THETA

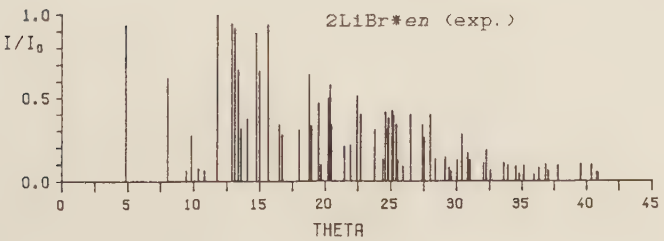

LiI*Pentaerythrit (exp.)
1.0
I/I0
0.5
0.0
0 5 10 15 20 25 30 35 40 45
THETA


2LiI*Pentaerythrit (exp.)
1.0
I/I0
0.5
0.0
0 5 10 15 20 25 30 35 40 45
THETA

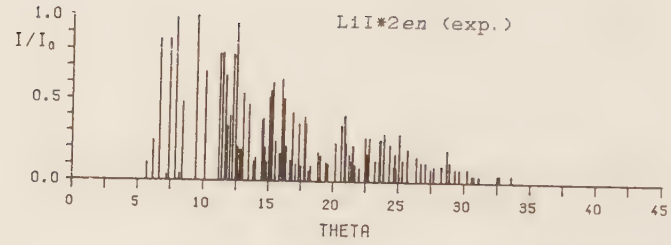

LiCl*en (exp.)
1.0
I/I0
0.5
0.0
0 5 10 15 20 25 30 35 40 45
THETA

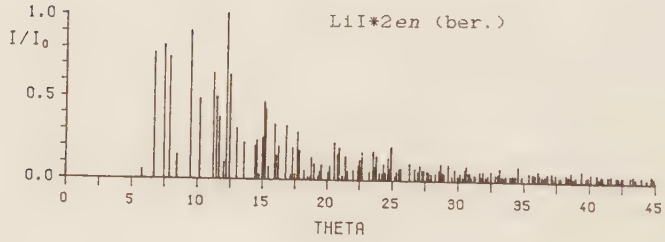

LiCl*en (ber.)
1.0
I/I0
0.5
0.0
0 5 10 15 20 25 30 35 40 45
THETA

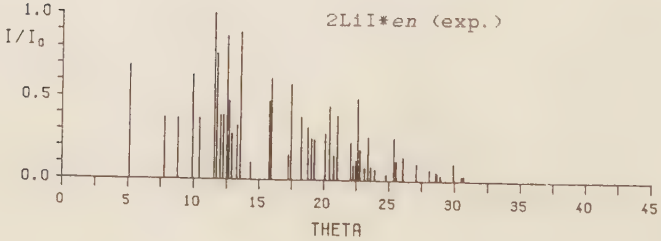

2LiCl*en (exp.)
1.0
I/I0
0.5
0.0
0 5 10 15 20 25 30 35 40 45
THETA


2LiBr*en (exp.)
1.0
I/I0
0.5
0.0
0 5 10 15 20 25 30 35 40 45
THETA

I 6.3.


LiI*2en (exp.)
1.0
I/I0
0.5
0.0
0
5
10
15
20
25
30
35
40
45
THETA


LiI*2en (ber.)
1.0
I/I0
0.5
0.0
0
5
10
15
20
25
30
35
40
45
THETA


2LiI*en (exp.)
1.0
I/I0
0.5
0.0
0
5
10
15
20
25
30
35
40
45
THETA

6.4. Literaturverzeichnis

Bonnell, D.G.R. & W.J. Jones (1926)
"The equilibrium between ethyl alcohol and the alkali and alkaline-earth salts. Part I"
J. Chem. Soc. **1926**, 318

Bright, D.; G.H.W. Milburn & M.R. Truter (1971)
"Crystal Structure of (1-Phenylbutane-1,3-dionato) (ethylene glykol)- sodium"
J. Chem Soc. (A), **1971**, 1582

Durant, F.; Y. Gobillon, P. Piret & M. van Meerssche (1966)I
"Etude par Diffraction de Rayons X de Complexes d'Halogenures Alcalins et de Molécules Organiques. V. Structures du Complexe Chlorure du Lithium*Dioxanne-1,4."
Bull. Soc. Chim. Belges **75**, 52

Durant, F.; J. Verbist & M. van Meerssche (1966)II
"Etude par Diffraction de Rayons X de Complexes d'Halogenures Alcalins et de Molecules Organiques. VII. Structures de LiCl*C_5H_5N
Bull. Soc. Chim. Belges **75**, 806

Durant, F.; P. Piret & M. van Meerssche (1967)I
"Etude par Diffraction de Rayons X de Complexes d'Halogenures Alcalins et de Molecules Organiques. IX. Structures de LiBr*2$NH_2CH_2CH_2NH_2$ et de LiCl*2$NH_2CH_2CH_2NH_2$
Acta Cryst. **23**, 780

Durant, F.; P. Piret & M. van Meerssche (1967)II
"Etude par Diffraction de Rayons X de Complexes d'Halogènures Alcalins et de Molècules Organiques. VI. Structures de LiCl*2C_5H_5N*H_2O
Acta Cryst. **22**, 52

Durant, F. & M. Griffè (1968)
"Structure cristalline du chlorure de lithium Dioxanne-1,4 monohydrate: $LiCl*C_4H_8O_2*H_2O$"
Bull. Soc. Chim. Belges **77**, 557

International Tables for X-Ray Crystallography (1969)
Vol. I, VI, The Kynoch Press, Birmingham

Isbin H.S. & K.A. Kobe (1945)
"The solubility of some salts in ethylenediamine, monoethanolamine and ethylene glycol"
J. Am. Chem. Soc. **67**, 464

Jamet-Delcroix, S. (1973)
"Determination de la Structure Cristlline de l'Ethylenediamine, $NH_2-CH_2-CH_2-NH_2$, a -60°C"
Acta Cryst. B**29**, 977

Mootz, D. & H.-G. Wussow (1981)
"Crystal structures of prydine and pyridine trihydrate"
J. Chem. Phys. **75**, 1517

Oellers, E.J. (1981)
"Phasenbeziehungen und Kristallstrukturen im System Hexafluorokieselsäure-Wasser"
Diplomarbeit, Universität Düsseldorf

Oosaka, H. (1937)
"Cryoskopic studies on the transitions points of the compunds of organic solvents with salts. III. The congruent melting points of some alcoholates of alkali halides"
Bl. Chem. Soc. Japan **12**, 177

Oosaka, H. & T. Sawaya (1950)
"Physicochemical studies on the systems lithium halides - aliphatic alcohols. I. Solubilities of the systems LiCl-CH_3OH, LiBr-CH_3OH and LiBr-n-C_3H_7OH "
J. Chem. Soc. Japan Chem. Sect. **71**, 159

Oschatz, F (1926)
"Über die Systeme des Methylalkohols und Äthylalkohols mit den Lithiumhalogeniden"
Dissertation, Universität Jena

Pauling, L. (1973)
"Die Natur der chemischen Bindung"
Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., 3. Auflage

Renz, M. & F. Steimle (1981)
"Thermodynamic properties of the binary system, methanol-lithium bromid"
Int. J. Refrig. **4**, 97

Schoch, B; A. Rabenau & W. Weppner (1984)
"Phasengleichgewichte und Ionenleitung der Systeme LiF-LiH und LiF-LiOH"
Z. anorg. allg. Chem. **518**, 137

Schoch, B, E. Hartmann & W. Weppner (1986)
"New fast solid lithium ion conductors at low and medium temperatures"
Solid State Ionics **18/19**, 529

Shannon, R.D. (1976)
"Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides"
Acta Cryst. **A32**, 751

Siomon, S.E. (1879)
"Ueber die Verbindungen des Chlorlithiums und des Chlormagnesiums mit Alkoholen"
J. pr. Ch. **20**, 371

Simon, A. (1971)
"Untersuchungen mit einer neuen Röntgenkamera: Phasenumwandlungen im festen Bromwasserstoff"
J. Appl. Cryst. **4**, 138

Stewart, G.W. (1934)
"Concerning the structure of n-alkohol solutions of Lithium Chloride"
J. Chem. Phys. **2**, 147

Turner W.E.S. & C.C. Bissett (1913)
"The solubilities of alkali haloids in methyl, ethyl, propyl and isoamyl alcohols"
J. Chem. Soc. **103**, 1904

Turner W.E.S. & C.C. Bissett (1914)
"The molecular weights of some salts of the alkali metals and an account of the compounds of these salts with the alcohols"
J. Chem. Soc. **105**, 1777

Tauer, K.J. & W.N. Libscomb (1952)
"Structures, residual entropy and dielectric anomaly of methanol"
Acta Cryst. **5**, 606

II

Untersuchungen an Selenophosphaten und Selenodiphosphaten(IV) von Elementen der dritten Hauptgruppe

Inhaltsverzeichnis

Seite

1. Einleitung und Zielsetzung 92

2. Experimentelles

2.1. Untersuchungsmethoden 93

2.2. Präparationen; binäre Randphasen, ternäre und quaternäre Verbindungen 94

3. Phasenbeziehungen

3.1. Das ternäre System Al_2Se_3-P_4Se_3-Se 99

3.2. Das ternäre System In_2Se_3-$In_2P_3Se_9$-Se 103

3.3. Das ternäre System Tl_2Se-$Tl_4P_2Se_6$-Tl_3PSe_4 105

4. Zu Phasen $M^{III}{}_2P_3Se_9$ (M^{III}=Al, In) und $M^IM^{III}P_2Se_3$ (M^I/M^{III}=Cu/Al; Cu/In; Ag/In) 111

5. Kristallstrukturen

5.1. Kristallstruktur von $AlPSe_4$ 115

5.2. Zur Kristallstruktur von α-$Tl_4P_2Se_6$ 119

5.3. Kristallstruktur von β-$Tl_4P_2Se_6$ 120

6. Zusammenfassung 130

7. Literaturverzeichnis 131

1. Einleitung und Zielsetzung

Selenophosphate von Elementen der dritten Hauptgruppe sind im Gegensatz zu Thiophosphaten [BPS_4, $AlPS_4$: Weiss & Schäfer (1963), (1960); $GaPS_4$: Buck & Carpentier (1973); $InPS_4$: Carpentier et al. (1970)] bislang nur wenig untersucht worden. Als einzige Verbindung ist hier Tl_3PSe_4 [Isaacs et al. (1974] anzuführen.
Im Falle der Selenodiphosphate(IV) liegen Arbeiten über M^{III}-Phasen mit M^{III}= In [Brusilovets & Teplyakova (1974), Katty et al. (1977), Diehl & Carpentier (1978)], M^{II}-Phasen mit M^{II}= Mg, Ca, Cd, Hg, Sn, Pb, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni [Hahn & Klingen (1965), Klingen et al. (1968), (1970), (1973)I (1973)II, Carpentier & Nitsche (1974), Jandali et al. (1978)] und M^{I}-Phasen mit M^{I}= Ag, Tl [Toffoli et al. (1978), Brusilovets & Fedoruk (1977)] vor. Nach photoelektrochemischen Untersuchungen von Etman et al. (1982) ist die In-Phase für den Einsatz als Solarzelle geeignet.
Untersuchungen zur Bestimmung von Phasenbeziehungen in der Umgebung der ternären Verbindungen wurden weder für die Thio-, noch für die Selenophasen durchgeführt.

Ziel dieser Arbeit war es, die Phasenbeziehungen in ternären Systemen von Selenophosphaten und Selenodiphosphaten(IV) mit Elementen der dritten Hauptgruppe zu bestimmen. Hierzu waren Schnitte von Metallseleniden und Phosphorseleniden mit Phosphor in den formalen Oxidationsstufen +5 und +4 zu untersuchen. Im Falle der Ga-Systeme waren die Phasenbeziehungen nicht zu bestimmen, da die Einstellung thermodynamischer Gleichgewichte nicht erreicht werden konnte.
Strukturchemische Überlegungen legten nahe, die Untersuchungen z. T. auch auf quaternäre Phasen des Typs $M^{I}M^{III}P_2Se_6$ (M^{I}=Cu, Ag und M^{III}=Al, In) auszudehnen.
Die erhaltenen Phasen sollten mit Röntgenmethoden näher charakterisiert werden.

2. Experimentelles

2.1. Untersuchungsmethoden

Die Phasenbeziehungen wurden differenzthermoanalytisch in DTA-Apparaturen nach Kniep & Schaefer (1979) unter Verwendung von NiCr/Ni-Thermoelementpaaren bestimmt. Die Messungen wurden beim Aufheizen mit Heizraten von 2°C, 3°C oder 5°C/min. durchgeführt; als Referenz diente Schamotte-Mehl. Zur Probenpräparation wurden definierte Mengen der jeweiligen Randkomponenten in DTA-Ampullen mit Thermoelementinnenführung eingefüllt und unter Vakuum bei gleichzeitger Kühlung mit flüssigem Stickstoff eingeschmolzen. Das dabei verwendete Ampullenmaterial war Duran- oder Quarzglas. Die thermische Vorbehandlung der DTA-Proben ist in den entsprechenden Kapiteln beschrieben.
Röntgenpulveruntersuchungen erfolgten bei Raumtemperatur an in Folien eingebetteten Proben, die zuvor wie die entsprechenden DTA-Proben thermisch behandelt wurden [Guinier-Technik auf einem Pulverdiffraktometer der Fa. Huber (System 600)]. Temperaturabhängige Röntgenpulveruntersuchungen wurden nach der Guinier-Simon-Technik [Simon (1971)] an in Quarzglaskapillaren eingeschmolzenen Proben auf einer Kamera der Fa. Enraf-Nonius durchgeführt. Die verwendete Strahlung war in allen Fällen $CuK\alpha_1$.

Soweit Einkristalle von Verbindungen zu erhalten waren, wurden Strukturanalysen durchgeführt. Die Bestimmung der Gitterkonstanten und die Intensitätsmessungen erfolgten auf Vierkreisdiffraktometern (AED, Fa. Siemens; R3, Fa. Syntex). Die Atomformfaktoren von Al, Se und Tl^+ wurden den International Tables (1969), Vol. IV, entnommen; im Falle des Phosphors wurde der im Programmsystem implementierte Atomformfaktor benutzt. Weitere Angaben zur Strukturanalyse sind dem ersten Teil der Arbeit, Kapitel 3.1., zu entnehmen.

2.2. Präparationen; binäre Randphasen, ternäre und quaternäre Verbindungen

In diesem Kapitel wird die Darstellung aller im Rahmen dieses Teils der Arbeit verwendeten und erhaltenen Verbindungen zusammenfassend geschildert.

Ausgangssubstanzen: Die Herkunft und der Reinheitsgrad der eingesetzten Elemente ist in der Tabelle 2.1. angegeben.

Tab. 2.1.: Herkunft und Reinheitsgrad der eingesetzten Elemente

Element	Hersteller	Reinheitsgrad [%]
Al	RIEDEL DE HAEN	99.0
In	VENTRON	99.99
Tl	VENTRON	99.999
Cu	MERCK	99.7
Ag	ROTH	99.9
P (rot)	Ventron	99.0
Se	Ventron	99.999

Tl wurde durch Erhitzen im Vakuum unter Anlegen eines Temperaturgradienten (T_{max}= 190°C) von der anhaftenden Oxidschicht befreit. P wurden nach Brauer (1975) durch Kochen in Natronlauge nachgereinigt.

Die Präparationen erfolgten unter Inertgas; die Umsetzungen wurden in Duran- bzw. Quarzglasampullen durchgeführt. Wenn nicht anders angegeben, wurden jeweils stöchiometrische Mengen der Edukte eingesetzt.
Die Reinheit der kristallinen Randphasen der Systeme wurde thermoanalytisch und röntgenographisch (über Vergleich der experimentell ermittelten Röntgenpulverdiagramme mit den

nach Strukturparametern berechneten Diagrammen) sichergestellt.

Metallselenide:

Al_2Se_3 wurde nach Blees (1986) aus den Elementen hergestellt. Der Schmelzpunkt von 940°C [Blees (1986): 940°C] und die Röntgenpulveruntersuchungen [Steigman & Goodyear (1966)] belegten die Identität der Phase. Steigman & Goodyear (1966) beschreiben Al_2Se_3 als monokline Variante des Wurtzits mit geordneter Verteilung der Al-Atome.

In_2Se_3 konnte durch langsames Aufheizen (50°C/d) einer stöchiometrischen Mischung der Elemente bis zur homogenen Schmelze (950°C), zweitägigem Belassen bei dieser Temperatur und Abkühlen auf Raumtemperatur präpariert werden. Nach Röntgenpulveruntersuchungen wird hier die γ-Phase [Popovic et al. (1979)] erhalten. Durch langsames Aufheizen der Elemente bis maximal 500°C und einwöchiges Anlassen bei dieser Temperatur entsteht nach Abkühlen die α-Phase [Röntgenpulveruntersuchungen: Likforman et al. (1978)].
Alle Phasenumwandlungen von In_2Se_3 sind nur bei Heizraten von 5°C/min. deutlich zu messen: $\alpha \leftrightarrow \beta$ 200°C [Likforman & Guit-tard (1974): 220°C], $\beta \leftrightarrow \gamma$: 520°C [Popovic et al. (1979): 520°C], $\gamma \leftrightarrow \delta$ 720°C [Likforman & Guittard (1974): 720°C], Schmp.: 890°C [Slavnova (1963): 890°C]
Von den verschiedenen Modifkationen des In_2Se_3 ist nur die Kristallstruktur der α-Phase eindeutig bestimmt. Nach Likforman et al. (1978) kristallisiert α-In_2Se_3 in einer Variante des Wurtzits mit geordneter Verteilung der In-Atome.

Tl_2Se: Stöchiometrische Mischungen der Elemente wurden bei 250°C zur Abreaktion gebracht und nach Homogenisierung über die Schmelze (500°C) auf Raumtemperatur abgekühlt. Der Schmelzpunkt mit 387°C [Morgant et al. (1981): 388°C] und das Röntgenpulverdiagramm [Stasova & Vainstein (1958)] bestätigen die Identität.

Phosphorselenide:

Kristallines P_4Se_3 konnte nach Blachnik & Hoppe (1979) aus den Elementen erhalten werden. Thermoanalytisch bestimmte Phasenumwandlungen $\alpha \leftrightarrow \beta$ 84°C , $\beta \leftrightarrow \gamma$ 207°C und die Schmelztemperatur von 246°C [Blachnik & Hoppe (1979): 82°C, 206°C, 249°C] sowie das Röntgenpulverdiagramm der α-Phase [Keulen & Vos (1959)] belegen die Identität des Produktes. Keulen & Vos (1959) beschreiben die α-Phase als Inselstruktur mit P_4Se_3-Molekülen, die sich vom P_4-Tetraeder des weißen Phosphors ableiten. Die nach Blachnik & Hoppe (1979) irreversible $\alpha \leftrightarrow \beta$-Umwandlung erweist sich bei Messungen an ein und derselben Probe dann als reversibel, wenn die Endtemperatur der jeweils zuvor durchgeführten Messung 160°C nicht überschreitet.

Einwöchige Temperaturbehandlung equimolarer Mischungen aus P_4Se_3 und Se bei 350°C führte zu kristallinem P_4Se_4, dessen $\alpha \leftrightarrow \beta$-Phasenumwandlung bei 300°C und dessen Schmelztemperatur bei 330°C [Blachnik & Hoppe (1979): 300°C, 330°C] gemessen wurden.

Amorphe Phasen P_4Se_n (n=5,6,8,10) wurden aus jeweils stöchiometrischen Gemischen von P_4Se_3 und Se durch einwöchiges Erhitzen auf 350°C hergestellt. Eine Phase der Zusammensetzung P_4Se_{10} mit definiertem Schmelzpunkt [Monteil & Vincent (1977)], konnte nicht erhalten werden; dies steht im Einklang mit den Ergebnissen von Blachnik & Hoppe (1979).
Die amorphen und nicht eindeutig charakterisierten Phasen werden im Folgenden stets in Anführungszeichen aufgeführt.

Metall-Phosphor-Selenide:

$Al_2P_3Se_9$ (peritektische Temperatur bei 475°C) und $AlPSe_4$ (peritektische Temperatur bei 502°C) können durch Anlassen bei 420°C bzw. 470°C aus Al_2Se_3 und "P_4Se_9" bzw. "P_4Se_{10}" erhalten werden (s. Kap. 3.1., 4.). Hierbei sind Mehrfachumsetzungen mit wiederholter mechanischer Homogenisierung not-

wendig. Die Anlaßdauer beträgt mindestens zwei Wochen. Das Selenodiphosphat(IV) bildet rote, das Selenophosphat gelbe Kristalle. An der Luft zersetzen sich beide Verbindungen unter Abgabe von H_2Se.

Die Darstellung von **$In_2P_3Se_9$** (peritektische Temperatur bei 638°C) gelingt durch einwöchiges Anlassen eines Gemisches aus In_2Se_3 und "P_4Se_8" bei 550°C (s. Kap. 3.2., 4.). Einkristalle der Phase können nach der Brigdman-Technik gezüchtet werden. Ausgehend von einer Schmelze (T_{max}= 700°C) eines Gemisches der Zusammensetzung 30 Mol-% In_2Se_3 und 70 Mol-% "P_4Se_{10}", wurde innerhalb einer Woche ein Einkristall von 3cm und einem Durchmesser von 1cm erhalten. Die Verbindung ist in Schichten spaltbar (parallel zur Wachstumsrichtung), dunkelrot durchscheinend und mit abnehmender Schichtdicke heller werdend. Die Verbindung ist für kurze Zeit an der Luft handhabbar.

Tl_3PSe_4 wird aus Tl_2Se und "P_4Se_{10}" nach Homogenisieren über die Schmelze und anschließendem zweitägigem Tempern bei 250°C erhalten. Der Schmelzpunkt von 466°C [Gottlieb et al. (1974): 458°C] und das Röntgenpulverdiagramm [Fritz et al. (1978)] sichern die Identität dieser Phase. Nach Fritz et al. (1978) enthält die Kristallstruktur über Tl-Atome vernetzte PSe_4-Einheiten.

$Tl_4P_2Se_6$ (Dystektikum bei 524°C) ist polymorph (s. Kap. 3.3.). Eine innerhalb einer Woche bei 580°C homogenisierte Schmelze aus Tl_2Se und "P_4Se_8" setzt sich beim Abkühlen mit ca. 10°C/h zur bei Raumtemperatur metastabilen β-Phase um. Die α-Phase kann nach ein- bis zweiwöchigem Tempern (je nach Kristallitgröße) bei 280°C erhalten werden. Die Verbindung ist im Regulus metallisch glänzend, im gemörsertem Zustand dunkelrot.

Die Darstellung von **$Tl_6P_2Se_7$** (peritektische Temperatur bei 376°C) gelingt durch Homogenisieren eines stöchiometrischen

Gemisches aus Tl_2Se und "P_4Se_8" über die Schmelze bei 550°C. Abschrecken in flüssigem Stickstoff und einwöchiges Tempern bei 250°C (s. Kap. 3.3.). Die Verbindung ist metallisch glänzend.

Die quaternären Phasen **$CuAlP_2Se_6$** (peritektische Temperatur bei 519°C), **$CuInP_2Se_6$** (peritektische Temperatur bei 642°C) und **$AgInP_2Se_6$** (Dystektikum bei 673°C) wurden durch Anlassen stöchiometrischer Gemische aus Al- bzw. In-Selenid mit elementarem Cu oder Ag, Se und "P_4Se_8" bei Temperaturen um 500°C erhalten (s. Kap. 4.). Unter diesen Reaktionsbedingungen sind Mehrfachumsetzungen erforderlich. Die Anlaßdauer beträgt ein bis zwei Wochen. Entsprechende Phasen mit den Element-Kombinationen M^I/M^{III}=Ag/Al, Au/Al oder Au/In konnten nicht erhalten werden.
Das kongruente Schmelzverhalten der Ag-In-Phase erlaubt eine problemlose Kristallzucht nach der Bridgman-Technik. Ein Einkristall mit 4cm Länge und einem Durchmesser von 1cm konnte aus einer homogenen Schmelze ($T_{max.}$= 720°C) innerhalb einer Woche erhalten werden. Das Material zeigt gute Schichtenspaltbarkeit (parallel zur Wachstumsrichtung), ist im Auflicht metallisch glänzend und im Durchlicht in dünnen Schichten rot durchscheinend. Dünne Schichten weisen hohe Duktilität auf. Die Verbindung ist nahezu Luftbeständig: erst nach mehreren Wochen wird Zersetzung beobachtet.

3. Phasenbeziehungen

3.1. Das ternäre System Al_2Se_3-P_4Se_3-Se

Literaturübersicht: Bislang liegen keine Veröffentlichungen über Untersuchungen zu Phasenbeziehungen oder Verbindungsbildung in diesem System vor.

Experimentelles: Zur Bestimmung der Phasengleichgewichte im System wurden zunächst die Schnitte Al_2Se_3-P_4Se_3, Al_2Se_3-P_4Se_4, Al_2Se_3-"P_4Se_6", Al_2Se_3-"P_4Se_8", Al_2Se_3-"P_4Se_{10}" untersucht. Danach konnten die als quasibinär erkannten Systeme durch weitere Untersuchungen gestützt werden.
Die DTA-Proben (Präparation s. Kap. 2.1., 2.2) wurden zehn Wochen bei 400°C und eine Woche bei 180°C angelassen. Die Anlaßzeit der quasibinären Schnitte konnte um die Hälfte reduziert werden.

Ergebnisse: In Abbildung 3.1. ist das untersuchte ternäre System dargestellt. Über Phasenbeziehungen in dem gestrichelten, mit G (= Glasbildung) gekennzeichneten Bereich, können keine Aussagen getroffen werden.
Das ternäre System enthält nach den vorliegenden Untersuchungen die intermediären Phasen **$AlPSe_4$** und **$Al_2P_2Se_9$** (Kristallstrukturen s. Kap. 5.1., 4.), die inkongruent bei 502°C bzw. 475°C schmelzen.
Das bei tiefen Temperaturen quasibinäre System P_4Se_4-$AlPSe_4$ (Abb. 3.2.) enthält die intermediäre Phase $Al_2P_2Se_9$. Ein entartetes Eutektikum wird nahe am P_4Se_4 beobachtet. $Al_2P_2Se_9$ zersetzt sich bei 475°C in eine Schmelze und festes $AlPSe_4$, welches sich seinerseits dann bei 502°C (ebenfalls inkongruent) unter Bildung von Schmelze und Al_2Se_3 zersetzt.
Im Schnitt "P_4Se_6"-Al_2Se_3 (Abb. 3.3.) zeigt der Bereich $Al_2P_2Se_9$-Al_2Se_3 ebenfalls bis zur peritektischen Temperatur von $Al_2P_2Se_9$ quasibinären Charakter. Im Temperaturintervall 475°C<T<502°C treten die festen Phasen $AlPSe_4$ und Al_2Se_3

Abb. 3.1.: Das ternäre System Al_2Se_3-P_4Se_3-Se

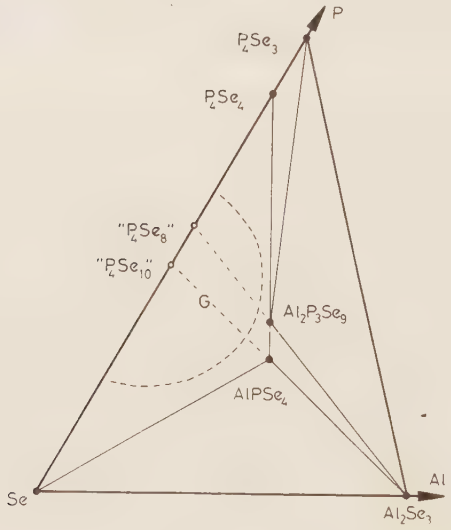


Abb. 3.2.: Das System P_4Se_4-$AlPSe_4$

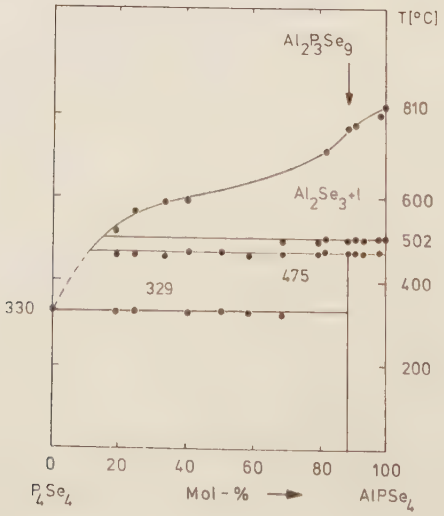
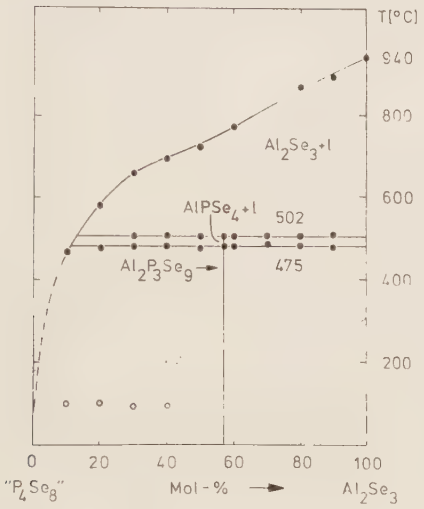


Abb. 3.3.: Das System "P_4Se_8"-Al_2Se_3; die als offene Kreise eingezeichneten Meßpunkte sind der Erweichung von "P_4Se_8" zuzuordnen.



---

auf, sodaß der Schnitt in diesem Temperaturintervall nicht mehr quasibinär ist. Bei T>502°C tritt als feste Phase nur noch Al_2Se_3 auf.

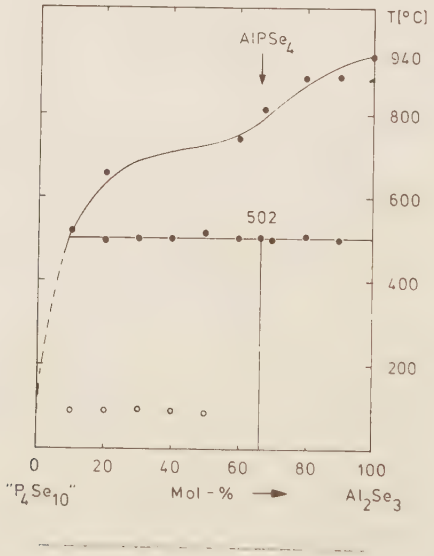
Der die intermediäre Phase $AlPSe_4$ enthaltende Schnitt "P_4Se_{10}"-Al_2Se_3 (Abb. 3.4.) ist im Bereich $AlPSe_4$-Al_2Se_3 quasibinär.

Quasibinär bei tiefen Temperaturen sind weiterhin die Systeme $AlPSe_4$-Se (ohne Abb., Eutektikum bei ca. 95 Mol-% Se und 201°C) und $Al_2P_2Se_9$-P_4Se_3 (ohne Abb., degeneriertes Eutektikum am P_4Se_3). Der untersuchte ternäre Bereich wird abgeschlossen durch den einfach eutektischen Schnitt P_4Se_3-Al_2Se_3 (ohne Abb., degeneriertes Eutektikum am P_4Se_3).

Insgesamt ergeben sich die folgenden Subdreiecke, deren Randschnitte bei tiefen Temperaturen quasibinär sind (vgl. auch Abb. 3.1.):

$Al_2P_2Se_6$-P_4Se_3-Al_2Se_3, $Al_2P_2Se_6$-P_4Se_4-P_4Se_3,
$Al_2P_2Se_6$-$AlPSe_4$-Al_2Se_3, $AlPSe_4$-Se-Al_2Se_3.

Abb. 3.4.: Das System "P_4Se_{10}"-Al_2Se_3; die als offene Kreise eingezeichneten Meßpunkte sind der Erweichung von "P_4Se_{10}" zuzuordnen.



Der Verlauf der Liquidusfläche, die sich vom Schmelzpunkt des Al_2Se_3 bis in die Nähe der anderen am System beteiligten binären Randphasen erstreckt, bedingt im wesentlichen primäre Kristallisation von Al_2Se_3 aus der Schmelze, so daß die intermediären Phasen -wenn überhaupt- nur in geringen Mengenanteilen aus der Schmelze gezüchtet werden können.

3.2. Das ternäre System In_2Se_3-$In_2P_3Se_9$-Se

Literaturübersicht: Brusilovets & Teplyakova (1974) erhielten durch isothermen Abbau (T>300°C) eines über die Schmelze homogenisierten Gemisches aus In_2Se_3 und überschüssigem "P_4Se_{10}" eine Verbindung der Zusammensetzung **$In_2P_3Se_9$**. Untersuchungen der Phasenbeziehungen im genannten ternären System liegen bisher nicht vor.

Experimentelles: Proben der Schnitte In_2Se_3-"P_4Se_8", In_2Se_3-"P_4Se_{10}" und $In_2P_3Se_9$-Se (zur Darstellung der binären und ternären Phasen s. Kap. 2.1., 2.2.) wurden zunächst vier Wochen bei 500°C und danach drei Wochen bei 190°C angelassen.

Ergebnisse: In Abbildung 3.5. ist der untersuchte ternäre Bereich durch ausgezogene Linien dargestellt. Als ternäre Phase wird lediglich **$In_2P_3Se_9$** (Kristallstruktur s. Kap. 4.) beobachtet, welches sich bei 638°C inkongruent unter Bildung von In_2Se_3 und einer Schmelze zersetzt

---

Abb. 3.5.: Das untersuchte Teilsystem In_2Se_3-$In_2P_3Se_9$-Se und Glasbildung im Bereich der binären Phosphorselenide.

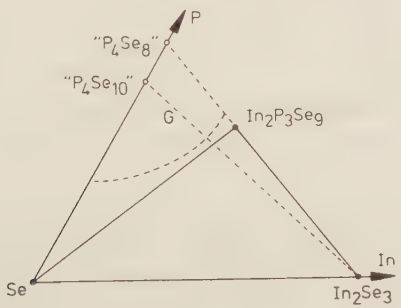
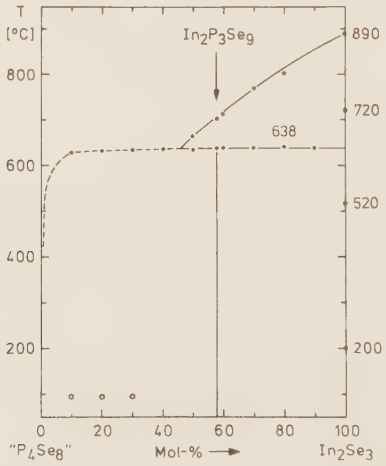


Abb. 3.6.: Das System "P_4Se_8"-In_2Se_3; die als offene Kreise eingezeichneten Meßpunkte sind der Erweichung von "P_4Se_8" zuzuordnen.



In Abbildung 3.6. ist der Schnitt "P_4Se_8"-In_2Se_3 dargestellt; die Phasenumwandlungen von In_2Se_3 sind nicht enthalten, da sie nicht konsistent mit Meßpunkten zu belegen waren. Das System enthält die intermediäre Phase $In_2P_2Se_6$ und ist von der ternären Verbindung bis hin zum In_2Se_3 quasibinär. Das Teilsystem "P_4Se_8"-$In_2P_2Se_6$ ist von Verglasung betroffen. Das System $In_2P_2Se_6$-Se (ohne Abb.; degeneriertes Eutektikum nahe am Se) ist bis zur peritektischen Temperatur der ternären Phase ebenfalls quasibinär; es ergibt sich somit bei tiefen Temperaturen das Subdreieck In_2Se_3-$In_2P_2Se_6$-Se.

Der in Abbildung 3.5. gestrichelt eingezeichnete Schnitt "P_4Se_{10}"-In_2Se_3 ist nicht quasibinär; eine Verbindung der Zusammensetzung $InPSe_4$ konnte nicht beobachtet werden. Zusätzliche Experimente, bei denen über die Schmelze homogenisierte Gemische mit einer Zusammensetzung "$InPSe_4$" nach Mor-

sern bei Temperaturen zwischen 150°C und 500°C bis zu drei Monate angelassen wurden, erbrachten ebenfalls keinen Hinweis auf die Existenz einer entsprechenden Verbindung.

Einkristalle von $In_2P_3Se_3$ können nach der Bridgman-Technik (s. Kap. II 2.2.) aus der Schmelze erhalten werden.

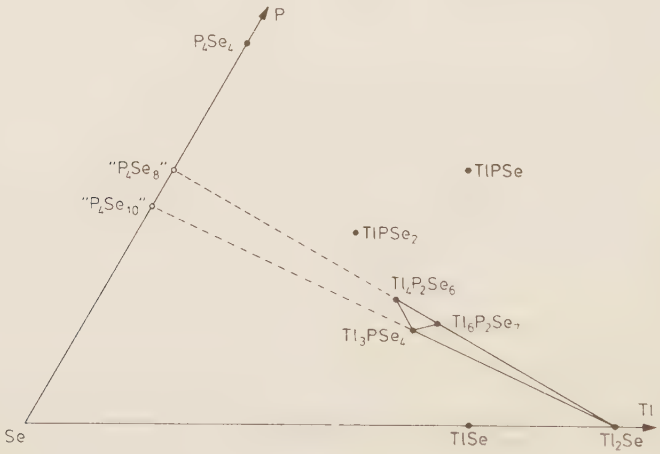
3.3. Das ternäre System Tl_2Se-$Tl_4P_2Se_6$-Tl_3PSe_4

Literaturübersicht: Über Verbindungsbildung im ternären System liegen folgende Untersuchungen vor: Eine Verbindung der Zusammensetzung **TlPSe** wurde von Rigin & Batsanov (1967) und Kom (1968) präpariert. Kom (1968) berichtet von der Darstellung der Phase **$TlPSe_2$**. Brusilvets & Fedoruk (1977) erhielten nach isothermen Abbau (T>300°C) eines zuvor über die Schmelze homogenisierten Gemisches aus Tl_2Se und überschüssigem "P_4Se_{10}" eine Verbindung der Zusammensetzung **$Tl_4P_2Se_6$**. Das Selenophosphat **Tl_3PSe_4** wurde von Isaacs et al. (1974) beschrieben. Kastner (1985) erhielt eine Phase der Zusammensetzung **$Tl_6P_2Se_7$**. Die Lage dieser Verbindungen im ternären System P-Tl-Se zeigt Abbildung 3.7..
Phasenbeziehungen im ternären System wurden bislang nicht untersucht; die vorliegende Arbeit befaßt sich mit Phasenbeziehungen im Teilbereich Tl_2Se-$Tl_4P_2Se_6$-Tl_3PSe_4 des ternären Systems.

Experimentelles: DTA-Proben der untersuchten Schnitte Tl_3PSe_4-Tl_2Se, Tl_3PSe_4-$Tl_4P_2Se_6$, Tl_3PSe_4-$Tl_6P_2Se_7$ und $Tl_4P_2Se_6$-Tl_2Se (Präp. s. Kap. II 2.1., II 2.2.) wurden über die Schmelze (T_{max}=580°C) homogenisiert, in flüssigem Stickstoff abgeschreckt und vier Wochen bei 280°C getempert. Die Messungen wurden von Kastner (1985) durchgeführt.

Ergebnisse: Abbildung 3.7. zeigt die Lage des untersuchten Subdreiecks in einem Ausschnitt des ternären Systems Tl-P-Se. Die begrenzenden Schnitte des Subdreiecks mit den kongruent schmelzende Randphasen Tl_3PSe_4, $Tl_4P_2Se_6$ und Tl_2Se sind quasibinär (Abb. 3.8.-3.10.).

Abb. 3.7.: Ausschnitt aus dem System P-Se-Tl; der untersuchte Teilbereich ist durch ausgezogene Linien gekennzeichnet.



Die Systeme Tl_3PSe_4-Tl_2Se (Abb. 3.8.) und Tl_3PSe_4-$Tl_4P_2Se_6$ (Abb. 3.9.) erwiesen sich als einfach eutektisch mit Eutektika bei 380°C und 73 Mol-% Tl_2Se bzw. 445°C und 26 Mol-% $Tl_4P_2Se_6$. Das System Tl_2Se-$Tl_4P_2Se_6$ (Abb. 3.10.) enthält die bei 376°C inkongruent schmelzende Phase $Tl_6P_2Se_7$; das Eutektikum zwischen $Tl_6P_2Se_7$ und Tl_2Se liegt bei 370°C und 68 Mol-% Tl_2Se. Der in dieser Arbeit nicht als Abbildung dargestellte Schnitt Tl_3PSe_4-$Tl_6P_2Se_7$ ist bis zur Zersetzungstemperatur von $Tl_6P_2Se_7$ ebenfalls quasibinär, so daß für den

Abb. 3.8.: Das quasibinäre System Tl_3PSe_4-Tl_2Se

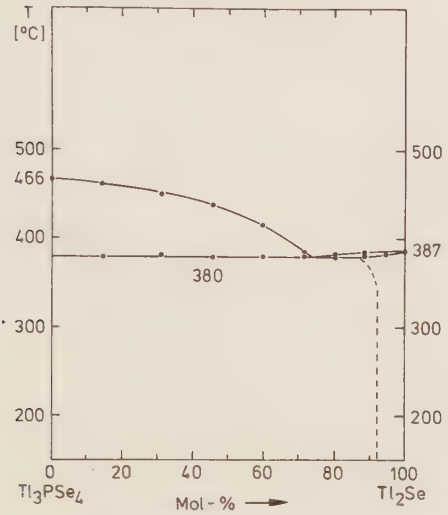


Abb. 3.9.: Das quasibinäre System Tl_3PSe_4-$Tl_4P_2Se_6$

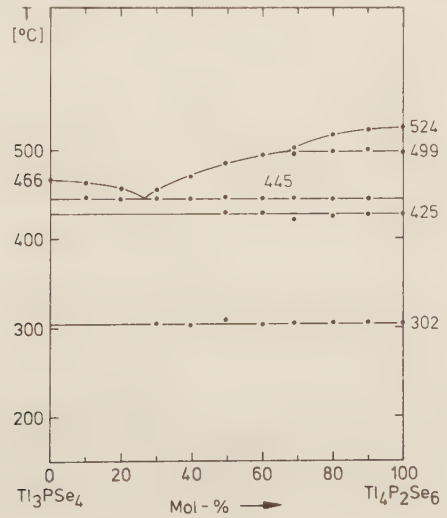
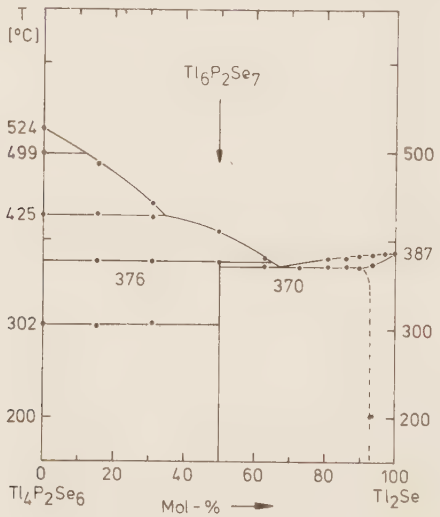


Abb. 3.10.: Das quasibinäre System $Tl_4P_2Se_6$-Tl_2Se



festen Zustand des Systems eine weitere Unterteilung in die Subdreiecke Tl_3PSe_4-$Tl_4P_2Se_6$-$Tl_6P_2Se_7$ und Tl_3PSe_4-$Tl_6P_2Se_7$-Tl_2Se vorgenommen werden kann.
Tl_2Se weist im binären System Tl-Se eine Phasenbreite mit der maximalen Zusammensetzung $Tl_2Se_{1.2}$ auf [Morgant et al. (1981)]. Auch auf den Schnitten $Tl_4P_2Se_6$-Tl_2Se (Abb. 3.10) und Tl_3PSe_4-Tl_2Se (Abb. 3.8.) wird für Tl_2Se eine Phasenbreite beobachtet.

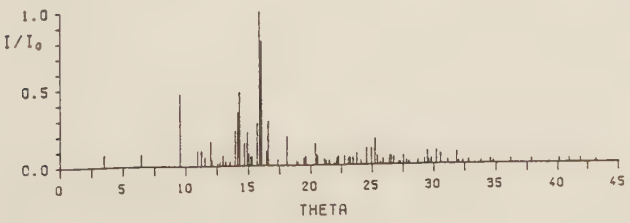
Nach den vorliegenden Untersuchungen ist $Tl_4P_2Se_6$ polymorph mit den Phasenumwandlungen $\alpha \leftrightarrow \beta$ 302°C, $\beta \leftrightarrow \gamma$ 425°C und $\gamma \leftrightarrow \delta$ 499°C. Die Verbindung schmilzt bei 524°C (s. Abb. 3.9).

Röntgenpulveruntersuchungen (Guinier-Simon-Technik) an $Tl_4P_2Se_6$ belegen die thermoanalytisch beobachtete Phasenumwandlung ($\alpha \leftrightarrow \beta$).

Das Röntgenpulverdiagramm von α-$Tl_4P_2Se_6$ (Abb. 3.11.b) stimmt weitgehend mit den Röntgenpulverdaten von $TlPSe_2$ [Kom (1968), Abb. 3.11.c] überein, sodaß zu vermuten ist, daß das von Kom (1968) erhaltene Produkt zumindest nicht einphasig war, und somit die Existenz einer Phase der Zusammensetzung $TlPSe_2$ angezweifelt werden kann.
Die Ergebnisse von Untersuchungen an Einkristallen von α-$Tl_4P_2Se_6$ sind im Kapitel 5.2. zusammengefaßt (berechnetes Röntgenpulverdiagramm Abb. 3.11.d).
Das Röntgenpulverdiagramm von β-$Tl_4P_2Se_6$ (Abb. 3.11.e) stimmt sehr gut mit den für $Tl_4P_2Se_6$ [Brusilovets & Fedoruk (1977), Abb. 3.11.f] angegebenen Daten überein. Brusilovets & Fedoruk (1977) präparierten $Tl_4P_2Se_6$ durch isothermen Abbau (T>300°C) eines Gemisches aus Tl_2Se und "P_4Se_{10}"; sie erhielten dabei die β-Phase, da die Umwandlung zur α-Phase erst nach mehrtägigem Tempern bei tieferen Temperaturen erfolgt (s. Kap. 2.2.).
Von $Tl_6P_2Se_7$ (Röntgenpulverdiagramm: Abb. 3.11.a) konnten im Rahmen dieser Arbeit keine Einkristalle in einer zur Strukturanalyse hinreichenden Qualität erhalten werden. Die Kristallstruktur von β-$Tl_4P_2Se_6$ wird in Kapitel 5.3. beschrieben.

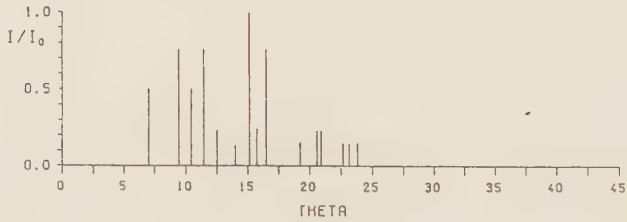
Abb. 3.11.a-f: Röntgenpulverdiagramme von Tl-P-Se- Verbindungen.

a) $Tl_6P_2Se_7$ (exp.)

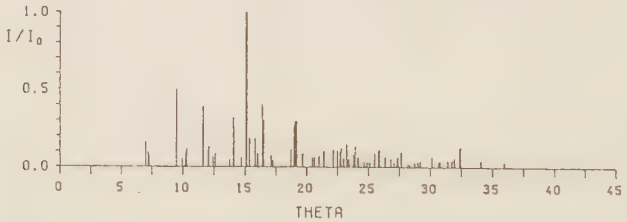


b) α-$Tl_4P_2Se_6$ (exp.)

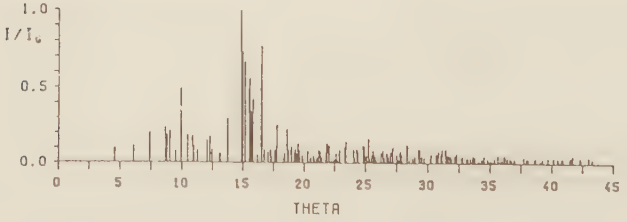
c) $TlPSe_2$ nach Kom (1968)



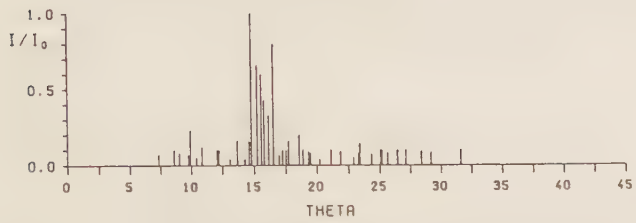
d) α-$Tl_4P_2Se_6$ (ber.)



e) ß-$Tl_4P_2Se_6$ (exp.)



f) $Tl_4P_2Se_6$ nach Brosilovets & Fedoruk (1977)



4. Zu Phasen $M^{III}{}_2P_3Se_9$ (M^{III}=Al, In) und $M^IM^{III}P_2Se_6$ (M^I/M^{III}=Cu/Al; Cu/In; Ag/In)

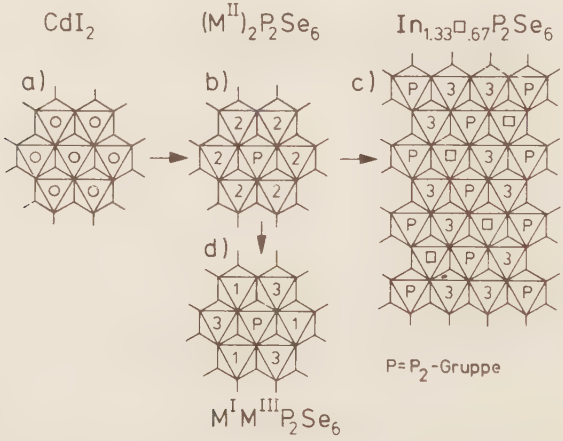
In den Kristallstrukturen von Selenodiphosphaten(IV) werden P2-Gruppen oktaedrisch von Se-Atomen umgeben. Die P-Atome weisen in diesen Verbindungen die Oxidationsstufe +4 auf.

Ternäre Phasen:

$In_2P_3Se_9$ [Katty et al. (1977)] ist isotyp zu $Fe_2P_2Se_6$ [Klingen et al. (1973)II]; die Kristallstruktur ist vom CdI_2 abzuleiten (Abb. 4.1.a, b). In der Fe-Phase besetzen Fe-Atome und P2-Gruppen in einer hexagonal dichtesten Packung aus Se-Atomen alle Oktaederlücken jeder zweiten Doppelschicht. In der In-Phase befinden sich die In-Atome in statistischer Verteilung auf 2/3 der Positionen der Fe-Atome. Diehl & Carpentier (1978) berichten über eine orthorhombische Modifikation des $In_2P_3Se_9$ mit geordneter Verteilung der In-Atome (s. Abb. 4.1.c).

Röntgenpulveruntersuchungen an unterschiedlich thermisch vorbehandelten Proben von $In_2P_3Se_9$ bestätigen die Ergebnisse von Katty et al. (1977). Es wurde kein Hinweis auf die Exi-

Abb. 4.1.: Zusammenhang zwischen den Kristallstrukturen des CdI_2 und strukturverwandten Selenodiphosphaten(IV); die P2-Gruppen stehen parallel zur Blickrichtung. 1, 2 und 3 kennzeichnen die Oxidationsstufen der M-Kationen. □ = unbesetzte Oktaederlücken.



---

stenz der von Diehl & Carpentier (1978) berichteten Phase mit geordneter Verteilung der In-Atome erhalten. $Al_2P_3Se_9$ ist ebenfalls isotyp zu $Fe_2P_3Se_9$. Die ermittelten Gitterkonstanten der ternären Verbindungen und der aus ihnen abgeleiteten quaternären Phasen (s.u.) sind in Tabelle 4.1. aufgeführt.

Quaternäre Phasen:

Colombet et al. (1982) erhielten eine quaternäre Phase der Zusammensetzung $CuCrP_2S_6$ mit einer Kristallstruktur, die sich vom $CdCl_2$ ableitet. Die Verteilung der Cu- und Cr-Atome auf die Oktaederlücken in Doppelschichten der kubisch dichtesten Packung aus S-Atomen erfolgt gemäß Abbildung 4.1.d; die Cu- und Cr-Atome sind in alternierender Abfolge um die P2-Gruppen angeordnet.

Tab. 4.1.: Kristallographische Daten der untersuchten Selenodiphosphate(IV) (hexagonale Aufstellung).

		Gitterkonstanten [Å]			
Verbind.	Raumgr.	a	b	c	Ref.
$Al_2P_2Se_6$	R3	6.186(1)		19.800(6)	[1]
$In_2P_2Se_6$	R3	6.374(2)		20.02(2)	[1]
"	Pba2	19.197(9)	11.090(9)	20.067(7)	[2]
$CuAlP_2Se_6$	R3	6.245(1)		19.87(3)	[1]
$CuInP_2Se_6$	R3	6.391(1)		20.02(1)	[1]
$AgInP_2Se_6$	R3	6.496(2)		20.06(1)	[1]

Ref.: [1] diese Arbeit, [2] Diehl & Carpentier (1978)

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit gelang es, entsprechende quaternäre Selenophasen der Zusammensetzungen $M^{I}M^{III}P_2Se_6$ mit $M^{I}M^{III}$= Cu/Al, Cu/In, Ag/In darzustellen (Präparation s. Kap. 2.2.). Nach **Röntgenpulveruntersuchungen** ist zumindest für die Cu-Al-Phase, deren Kristallstruktur sich vom CdI_2-Typ ableitet, eine entsprechende Verteilung von Cu- und Al-Atomen in den Oktaederschichten anzunehmen, wie sie von Colombet et al. (1982) für $CuCrP_2S_6$ gefunden wurde. Zur Berechnung der Röntgenpulverdiagramme von $CuAlP_2Se_6$ (Abb. 4.2.) wurden die Lageparameter von $Fe_2P_2Se_6$ [Klingen et al. (1973)II] herangezogen. In der Raumgruppe R3 befinden sich die Metallatome auf den Lagen 3a; die beste Übereinstimmung zwischen experimentell ermitteltem und berechnetem Röntgenpulverdiagramm ergab sich bei Positionierung von Cu auf 0,0,0.1658 und Al auf 0,0,-0.1687. Im Falle der anderen quaternären Phasen ergaben sich vergleichbar gute Übereinstimmungen zwischen experimentellen und berechneten Pulverdiagrammen, sowohl bei Annahme von statistischer als auch bei Annahme von geordneter Verteilung von M^{I}- und M^{III}-Atomen, so daß hier gesicherte Aussagen zur Verteilung von

M^{I} und M^{III} nicht möglich sind. Die kristallographischen Daten der Verbindungen sind in Tabelle 4.1. aufgeführt.

Abb. 4.2.a-b: Röntgenpulverdiagramme von $CuAlP_2Se_6$

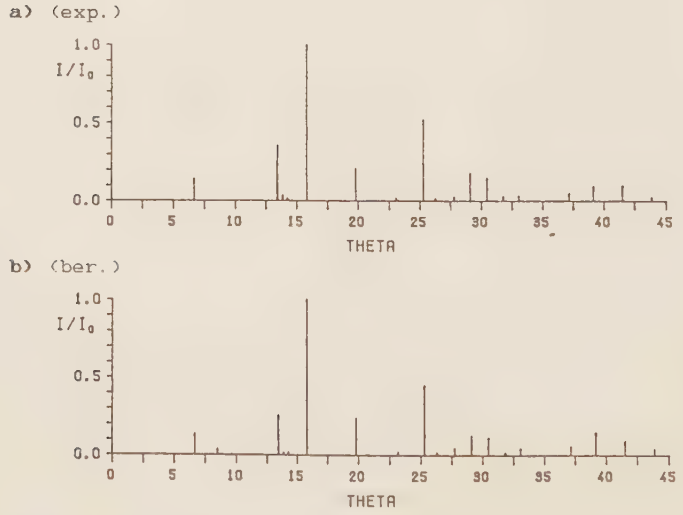
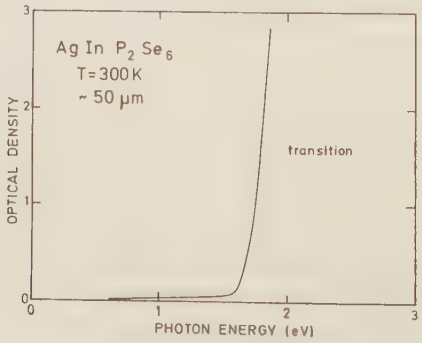


Abb. 4.3.: $AgInP_2Se_6$; optische Dichte in willkürlichen Einheiten gegen Photonenenergie in eV aufgetragen.



Untersuchungen der optischen Absorption von InP [Hutty et al. (1977)] zeigen eine Absorptionskante bei 1.9eV. Temperaturmessungen an Einkristallen von AgInP$_2$Se$_6$ (Prap. s. Kap. 2.2.) wurden von Syassen (1985) durchgeführt und weisen eine bei niedrigerer Energie verlaufende Bandkante bei 2.7eV (Abb. 4.3.).

5. Kristallstrukturen

5.1. Die Kristallstruktur von AlPSe$_4$

Kristallzucht: Einkristalle wurden durch vierwöchiges Anlassen einer stochiometrischen Mischung aus Al$_2$Se$_3$ und "PSe$_{1.5}$" bei 480°C erhalten. Die gelben Kristalle mit deutlicher Schichtenspaltbarkeit wurden zur Untersuchung in Lindemann-Kapillaren fixiert und eingeschmolzen.

Strukturbestimmung: Beim Präzessionsphotographischen Voruntersuchungen zeigt AlPSe$_4$ 2/mmm Symmetrie. Die Bestimmung der Gitterkonstanten und die Intensitätsmessungen erfolgten auf dem Diffraktometer P3. Eine Absorptionskorrektur wurde mit 11 Reflexen im ψ-scan ($\Delta\psi$=10°) durchgeführt. Die anhand des Intensitätsverlaufes ermittelten Auslöschungsgesetze führten zur Raumgruppenwahl P4$_2$nm. P42c und P4$_2$/mnm. In der Raumgruppe P42c konnte das Phasenproblem über direkte Methoden gelöst werden. Die Strukturmodelle wurden über Fouriersynthesen verfeinert und die Atomparameter anisotrop verfeinert. Eine anschließende Differenzfouriersynthese war ausgeglichen. Maximale Restelektronendichten von einem Elektron/Å befinden sich im Abstand von 1.5Å um Se und können auf Absorptionseffekte bei der Fouriersynthese zurückgeführt werden.

In den Tabellen 5.1. und 5.2. sind die kristallographischen Daten und die thermischen Parameter der Struktur zusammengefaßt.

Tab. 5.1.: $AlPSe_4$; kristallographische Daten sowie Angaben zur Intensitätsmessung und Verfeinerung.

Diffraktometer, Scan	R3, ω
Raumgruppe	P $\bar{4}$2c
Gitterkonstanten [Å]	a = 6.034(3)
	c = 9.106(7)
Messbereich	3<2θ<55°; 0<h,k<1, 0<l<11
Formeleinheiten/EZ	Z = 2
Reflexe, var. Parameter	215 (231), 16
Bewichtung	g = 0.005
R-Faktoren	R = 0.049, R_w = 0.065

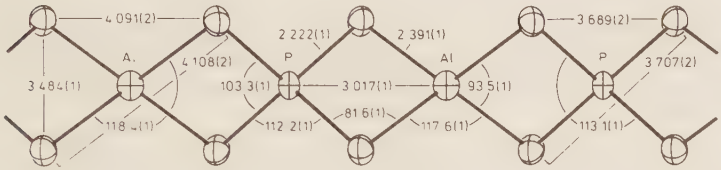
Tab. 5.2.: $AlPSe_4$; Atomkoordinaten und thermische Parameter [Å²*100]

Atom	x	y	z	U_{eq}
Se	0.7053(2)	0.2285(2)	0.1154(1)	3.18(4)
P	0.5	0.0	0.25	2.6(2)
Al	0.5	0.5	0.25	3.1(2)

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Se	3.54(8)	2.64(7)	3.35(9)	0.16(4)	0.87(5)	0.13(4)
P	3.0(3)	1.8(2)	2.9(3)	0.0	0.0	0.0
Al	3.4(4)	2.7(4)	3.3(4)	0.0	0.0	0.0

Strukturbeschreibung: In der Kristallstruktur von $AlPSe_4$ sind Al und P tetraedrisch von Se-Atomen umgeben. Über gemeinsame Kanten werden alternierend Al- und P-Tetraeder zu Ketten verknüpft (Abb. 5.1.). Der P-Se-Bindungsabstand

Abb. 5.1.: $AlPSe_4$: Ausschnitt aus einer Kette kantenverknüpfter Tetraeder aus Se-Atomen, die alternierend mit Al- und P-Atomen besetzt sind.



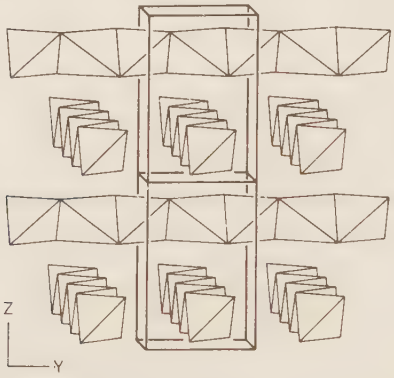
[2.222(1)Å] ist deutlich kürzer als der Al-Se-Bindungsabstand [2.391(1)Å]. Die gemeinsamen Kanten der Tetraeder [3.484(1)Å] sind erheblich kürzer als die Kanten entlang der Kette (Mittelwerte: Al-Tetraeder 4.10Å, P-Tetraeder 3.70Å). Damit sind besonders die Al-Tetraeder in Richtung der Ketten gestreckt.

Durch parallele Anordnung translationsäquivalenter Ketten werden Schichten gebildet. Die Abstände zwischen den Se-Atomen von in einer Schicht benachbarten Ketten sind größer [kürzester Abstand: 4.319(2)Å] als der doppelte v.d. Waals-Radius von Se [Shannon (1976): 3.96Å], so daß hier nur sehr schwache intermolekulare Wechselwirkungen anzunehmen sind.

Die Stapelung der Schichten erfolgt in [001], wobei die Ketten in aufeinanderfolgenden Schichten um 90° gegeneinander verdreht sind (Abb 5.2.). Die Schichten sind so gestapelt, daß an den Stellen, an denen die Ketten einander kreuzen, Al-Tetraeder aufeinander folgen. In [001] aufeinanderfolgende Al-Atome sind um den Betrag einer halben Translationsperiode (4.55Å) von einander entfernt; zwischen den P-Atomen bestehen größere Abstände [in [001] und [100] jeweils eine Translationsperiode (9.10Å, 6.03Å)]. Die kürzesten Se-Se-Abstände zwischen aufeinanderfolgenden Schichten [3.586(1)Å] liegen deutlich unterhalb des doppelten v.d. Waals-Radius

von Se [Shannon (1976): 3.96Å], so daß hier starke Wechselwirkungen anzunehmen sind.

Abb. 5.2.: $AlPSe_4$; Anordnung der Tetraederketten in den Schichten.



$AlPSe_4$ weist Strukturverwandtschaft zu $AlPS_4$ auf. Nach Schäfer & Weiss (1960) enthält das orthorhombische $AlPS_4$ ebenfalls Ketten kantenverknüpfter Tetraeder, die insgesamt zu analogen Schichten angeordnete sind. Die Schichten sind hier ($AlPS_4$) jedoch so gestapelt, daß an den Stellen, an denen die Ketten einander in [001] kreuzen, eine alternierende Abfolge von Al- und P-Tetraedern beobachtet wird (Gegensatz zu $AlPSe_4$). Übereinstimmung zwischen den Strukturen wird durch Translation jeder zweiten Schicht um x/2 erzielt.

5.2. Zur Kristallstruktur von α-$Tl_4P_2Se_6$

Im Rahmen dieser Arbeit gelang es nicht, Einkristalle von α-$Tl_4P_2Se_6$ in einer zur vollständigen Strukturanalyse geeigneten Qualität zu erhalten. Die Teilergebnisse der an α-$Tl_4P_2Se_6$ durchgeführten Untersuchungen werden hier nur kurz dokumentiert, um in einem späteren Stadium eventuell darauf zurückgreifen zu können.

Experimentelles: Eine homogene Schmelze von $Tl_4P_2Se_6$ wurde an der Luft von 580°C auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach vierwöchigem Tempern bei 280°C konnten Kristalle von α-$Tl_4P_2Se_6$ aus dem erhaltenen Regulus präpariert werden. Mehrere Kristalle wurden auf den Diffraktometern P2$_1$ und AED untersucht und zwei Datensätze, deren systematische Auslöschungen auf die Raumgruppe Pccn wiesen, gesammelt. Ein Strukturmodell aus allen Atomen konnte anisotrop bis zu ei-

---

Tab. 5.3.: α-$Tl_4P_2Se_6$; kristallographische Daten

Diffraktometer	AED
Raumgruppe	Pccn
Gitterkonstanten	a = 12.096(2)Å
	b = 12.296(3)Å
	c = 9.313(2)Å
Formeleinheiten/EZ	Z = 4

Tab. 5.4.: α-$Tl_4P_2Se_6$; Atomkoordinaten

Atom	x	y	z
Tl1	0.2377	0.6125	0.2637
Tl2	0.1120	0.2812	0.2407
Se1	0.7152	0.5642	-0.0097
Se2	0.4362	0.7126	0.0121
Se3	-0.0133	0.5162	0.2099
P	0.4550	0.4426	-0.0668

nem R-Faktor von 0.15 verfeinert werden. Nach den Rechnungen existieren in α-$Tl_4P_2Se_6$ -ebenso wie in β-$Tl_4P_2Se_6$ (s. Kap. 5.3.)- P_2Se_6-Einheiten, die von Tl-Atomen vernetzt werden; die thermischen Parameter der P-Atome weisen auf das Vorliegen einer Fehlordnung; die erhaltenen P-P-Bindungslängen waren mit 1.9Å kürzer, als für eine entsprechende Gruppierung zu erwarten ist.
In den Tabellen 5.3. und 5.4. sind die kristallographischen Daten und die erhaltenen Atomkoordinaten zusammengefaßt. Das nach diesen Strukturparametern berechnete Röntgenpulverdiagramm von α-$Tl_4P_2Se_6$ zeigt prinzipielle Übereinstimmung mit dem experimentell ermittelten Röntgenpulverdiagramm (s. Kap. II 3.3., Abb. 3.11.b und Abb. 3.11.d).

5.3. Kristallstruktur von β-$Tl_4P_2Se_6$

Kristallzucht: Eine stöchiometrische Schmelze der Verbindung wurde von 550°C auf 380°C abgekühlt und vier Wochen bei dieser Temperatur belassen. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur konnten aus dem Regulus dunkelrote, metallisch glänzende Einkristalle heraus präpariert werden.

Strukturbestimmung: Die auf dem AED gesammelten Intensitätsdaten wurden einer empirische Absorptionskorrektur mit acht im ψ-scan ($\Delta\psi$= 10°) vermessenen Reflexen unterworfen. β-$Tl_4P_2Se_6$ kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/c$. Das Phasenproblem konnte über Direkte-Methoden gelöst werden, wobei die Lagen von Se und Tl erhalten wurden. Aus einer anschließenden Differenzfouriersynthese wurden die Positionen der P-Atome bestimmt. Nur Thallium und Selen konnten anisotrop verfeinert werden.
Die gemessenen Daten wurden einer isotropen Extinktionskorrektur (s. Kap. I 3.1.) unterzogen.

Eine Zusammenfassung der Meßbedingungen und Strukturparameter ist in den Tabellen 5.5. und 5.6. gegeben.

Tab. 5.5.: β-$Tl_4P_2Se_6$; kristallographische Daten sowie Angaben zur Datensammlung und Verfeinerung.

Diffraktometer, Scan	AED, ω/θ
Raumgruppe	$P2_1/c$
Gitterkonstanten	a = 12.233(4)Å
	b = 9.051(3)Å
	c = 12.318(4)Å
	β = 98.80(3)°
Formeleinheiten/EZ	Z = 4
Meßbereich	3° ≤ 2θ ≤ 55°
Reflexe, var. Parameter	1594 (2137), 110
Bewichtung	g = 0.001
Extinktion	x = 0.00047(8)
R-Faktoren	R = 0.094, Rω = 0.12

Tab. 5.6.: β-$Tl_4P_2Se_6$; Atomkoordinaten und thermische Parameter [$Å^2$*100].

Atom	x	y	z	U_{eq}
Tl1	0.5315(2)	0.6392(3)	0.3154(2)	3.87(8)
Tl2	0.2957(2)	0.9610(3)	-0.0550(2)	3.96(8)
Tl3	0.0991(2)	0.6054(3)	-0.0712(3)	4.51(9)
Tl4	-0.2005(2)	0.6875(3)	0.2461(2)	4.35(8)
Se1	0.3380(4)	0.4766(6)	0.1320(4)	2.7(2)
Se2	0.3390(5)	0.6241(6)	-0.1462(4)	2.7(2)
Se3	0.5220(4)	0.7759(5)	0.0872(4)	2.6(2)
Se4	-0.1299(4)	0.7616(5)	0.0100(4)	2.5(2)
Se5	0.1600(4)	0.8337(6)	0.1235(4)	2.8(2)
Se6	-0.0582(4)	1.0664(6)	0.2006(5)	2.8(2)
P1	0.4331(11)	0.5795(13)	0.0172(9)	2.0(3)
P2	-0.0055(10)	0.9283(13)	0.0738(9)	1.7(2)

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Tl1	3.3(2)	4.8(2)	3.5(1)	0.7(1)	0.4(1)	0.1(1)
Tl2	1.7(1)	3.5(2)	6.6(2)	0.2(1)	0.4(1)	-0.0(1)
Tl3	3.3(1)	3.3(1)	7.1(2)	-1.4(1)	1.1(1)	-0.3(1)

Tl4	3.2(1)	5.7(2)	4.1(2)	0.0(1)	0.5(1)	0.9(1)
Se1	1.5(2)	3.4(3)	3.3(3)	0.1(2)	0.1(2)	-0.5(2)
Se2	2.0(3)	3.2(3)	2.5(2)	0.0(2)	-0.7(2)	0.4(3)
Se3	2.7(3)	2.3(3)	2.5(3)	-0.2(2)	0.4(2)	-0.6(2)
Se4	1.7(3)	2.6(3)	2.9(3)	-0.2(3)	-0.2(2)	-0.6(2)
Se5	1.0(2)	3.9(3)	3.0(3)	0.4(3)	-0.9(2)	0.4(2)
Se6	2.0(3)	3.6(3)	2.6(3)	-0.4(2)	0.0(2)	0.1(3)

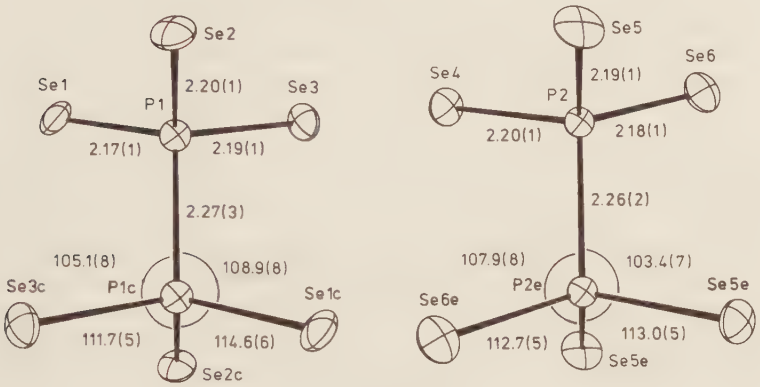
Für die in den nachfolgenden Abbildungen und Tabellen aufgeführten Atome gilt folgender Symmetriecode:

a x,y-1,z	b 1+x,y ,z	c 1-x,1-y,-z
d -x,1-y,-z	e -x,2-y,-z	f 1-x,2-y,-z
g -x,1/2+y,1/2-z	h -x,-1/2+y,1/2-z	i 1-x,-1/2+y,1/2-z
k 1-x,1/2+y,1/2-z	m -x,1/2+y,-1/2-z	n x,3/2-y,-1/2+z
o x, 3/2-y, 1/2+z	p 1+x,3/2-y,-1/2+z	q 1+x,3/2-y,1/2+z
r x,y+1,z	s 1-x,y,z	

Strukturbeschreibung: β-$Tl_4P_2Se_6$ ist nach der Strukturanalyse ein Selenodiphosphat(IV). Die Kristallstruktur enthält zwei symmetrieunabhängige P_2Se_6-Einheiten, in denen P2-Hanteln von Se-Atomen oktaedrisch umgeben werden (Abb. 5.3., Tab. 5.7.). Jedes P-Atom ist etwa tetraedrisch von drei Se-Atomen und einem weiteren P-Atom koordiniert. Die PSe_3-Gruppen sind inversionssymmetrisch zueinander angeordnet. Die Se-Se-Abstände innerhalb einer PSe_3-Gruppe (Mittelwert: 3.65Å) sind kleiner, die Se-Se-Abstände zwischen den PSe_3-Gruppen (Mittelwert: 4.04Å) sind größer als der doppelte v.d. Waals-Radius von Se (Shannon (1976): 3.96Å) (Tab. 5.7.). Die P-P-Hanteln stehen senkrecht auf zwei einander gegenüberliegenden Flächen der Oktaeder.

Im weiteren Verlauf der Strukturbeschreibung werden die beiden kristallographisch verschiedenen P_2Se_6-Gruppen kurz P1- bzw. P2-Oktaeder genannt.

Abb. 5.3.: β-$Tl_4P_2Se_6$: Bindungslängen und Bindungswinkel in den P_2Se_6-Oktaedern [Å, °].

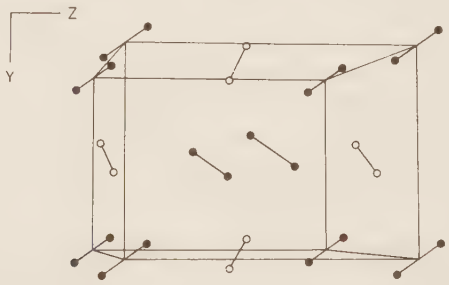


Tab. 5.7.: β-$Tl_4P_2Se_6$; nicht in Abb. 5.3. enthaltene Bindungswinkel [°] an den P-Atomen und Kantenlängen [Å] der Oktaeder. Die Standardabweichungen der Kantenlängen betragen sieben Einheiten der letzten Stelle.

P1-Oktaeder			P2-Oktaeder		
P1- P1c-Se2c 103.7(7)			P2 -P2e-Se5 106.4(8)		
Se1c-P1c-Se3 112.1(6)			Se6e-P2e-Se4e 112.7(6)		
Se1-Se2	3.679	Se1-Se3 3.616	Se4-Se5	3.665	Se4-Se6 3.642
Se2-Se3	3.632	Se1-Se2c 4.032	Se5-Se6	3.637	Se4-Se5e 4.011
Se1-Se3c	4.105	Se2-Se3c 4.019	Se4-Se6e	4.036	Se5-Se6e 4.097

In der Elementarzelle zentrieren die Schwerpunkte der P1-Oktaeder die (010)- bzw. (001)-Flächen; die Hanteln sind etwa in Richtung [$\bar{1}$01] bzw. [1$\bar{1}$0] orientiert. Die Schwerpunkte der P2-Oktaeder befinden sich auf den Ecken sowie zentrierend auf den (100)-Flächen; die Hanteln weisen etwa in die Richtungen [0$\bar{1}$1] bzw. [011] (Abb. 5.4.).

Abb. 5.4.: β-$Tl_4P_2Se_6$; Orientierung der P-P-Gruppen, Blick etwa entlang a*. Gefüllte Kreise: P2- Hanteln.



Tl-Atome sind zwischen den P_2Se_6-Einheiten angeordnet. Se-Tl-Abstände erstrecken sich von 3.06Å bis 4.0Å; deutliche Abstufungen innerhalb dieser Abstände treten nicht auf. Unter Berücksichtigung der Summe der v.d. Waals-Radien von Tl^+ (KZ=8) und Se^{2-} (Shannon (1976): 3.57Å) wurden Se-Tl-Abstande bis zu einem Wert von 3.7Å in die Koordinationssphäre der Tl-Atome einbezogen.

Die Tl-Atome, die insgesamt von sieben bzw. sechs Se-Atomen umgeben werden, sind an ein oder zwei oder drei Se-Atomen jedes benachbarten P_2Se_6-Oktaeder gebunden; werden zwei bzw. drei Bindungen zu einem Oktaeder ausgebildet, sind an diesem Oktaeder Kanten bzw. Flächen verbrückt (s. Abb. 5.5.a-d). Die Umgebung der Tl-Atome ist nicht auf einfache Koordinationspolyeder zurückzuführen. (Dies gelang z.B. im Falle einer Ag-Phase des gleichen Formeltyps, in welchem Ag tetraedrisch umgeben ist [Toffoli et al. (1978)].)

Tl1 (Abb. 5.5.a) ist von sieben Se-Atomen von P1-Oktaedern umgeben; die Flächen zweier symmetrieäquivalenter Okaeder werden verbrückt, und zu einem dritten Oktaeder bestehen einfache Wechselwirkungen. Se-Tl-Abstände liegen im Bereich

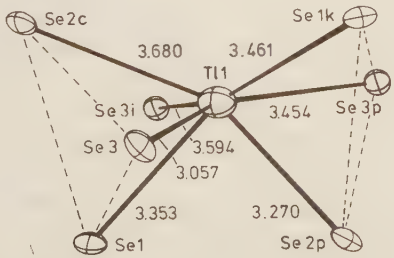
von 3.057Å bis 3.680Å; der mittlere Se-Tl-Abstand beträgt 3.40Å.

Tl2 (Abb. 5.5.b) ist von sechs Se-Atomen im Abstand 3.168Å bis 3.471Å umgeben. Der mittlere Se-Tl-Abstand beträgt 3.30Å. Tl2 befindet sich über einer Fläche eines P2-Oktaeders, verbrückt eine Kante eines P1-Oktaeders und wechselwirkt mit einem P1-Oktaeder einfach.

Tl3 (Abb. 5.5.c) wird von sechs Se-Atomen koordiniert, deren Abstände sich von 3.167Å bis 3.516Å erstrecken; der mittlere Se-Tl-Abstand beträgt 3.35Å. Tl3 befindet sich über der Fläche eines P2-Oktaeders und ist an zwei weiteren P2-Oktaedern und einem P1-Oktaeder einfach gebunden.

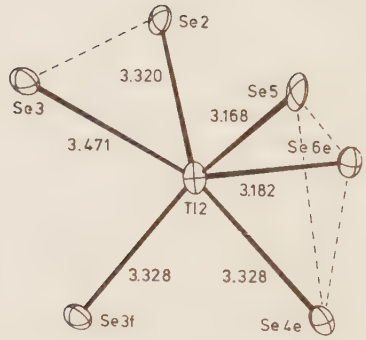
Tl4 (Abb. 5.5.d) ist von sechs nächsten Se-Atomen umgeben, mit Abständen von 3.227 bis 3.583Å. Der mittlere Se-Tl Abstand beträgt 3.41Å. Tl4 verbrückt eine Fläche eines P2-Oktaeders und wechselwirkt mit zwei P1- und einem P2-Oktaeder einfach.

Abb. 5.5.a-d: β-$Tl_4P_2Se_6$; Umgebung der Tl-Atome, verbrückte Flächen oder Kanten benachbarter Oktaeder sind gestrichelt; Se-Tl-Abstände [Å] und Winkel [°] an Tl-Atomen, die Standardabweichungen der Winkel betragen eine Einheit und die der Abstände betragen maximal sechs Einheiten der jeweils letzten Stelle.



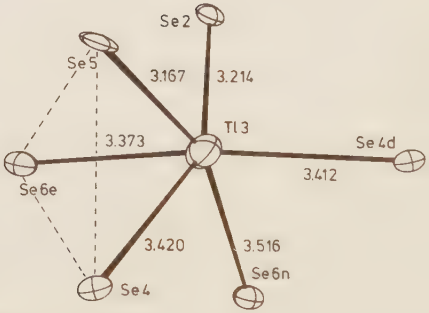
a) Tl1

-Se1k	140.5					
-Se2c	69.8	116.8				
-Se2p	86.3	73.5	112.3			
-Se3	68.5	76.5	72.6	86.6		
-Se3i	71.2	147.9	73.3	112.3	133.9	
-Se3p	128.8	72.8	152.6	65.3	143.0	81.1
	Se1	Se1k	Se2c	Se2p	Se3	Se3i



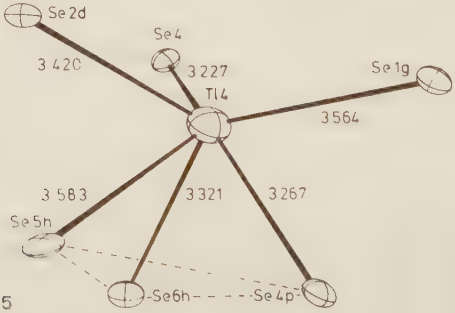
b) Tl2

-Se3	64.4				
-Se3f	118.2	84.4			
-Se4e	151.9	137.7	85.2		
-Se5	91.7	86.4	140.8	76.2	
-Se6e	85.2	146.7	124.0	68.0	80.4
	Se2	Se3	Se3f	Se4e	Se5



c) Tl3

-Se4	152.5				
-Se4d	92.3	113.9			
-Se5	93.7	93.7	117.6		
-Se6e	83.9	72.9	164.7	77.5	
-Se6n	101.9	92.5	77.0	158.4	89.3
	Se2	Se4	Se4d	Se5	Se6e



d) Tl4

-Se2d	121.2				
-Se4	115.9	91.9			
-Se4p	63.1	121.0	143.2		
-Se5h	120.6	56.7	123.4	71.5	
-Se6h	131.0	101.8	82.4	75.6	63.5
	Se1g	Se2d	Se4	Se4p	Se5h

In den Abbildungen 5.6. und 5.7. ist die Anordnung der Tl-Atome um die P_2Se_6-Oktaeder gezeigt; die P2-Hanteln sind aus Gründen der besseren Übersichtlichkeit nicht eingezeichnet. Am P1-Oktaeder (Abb. 5.6.) verbrücken Tl-Atome Kanten und Flächen; am P2-Oktaeder (Abb. 5.7.) wird nur Flächenverbrükkung beobachtet. An beiden Oktaedern werden die Flächen nicht verbrückt auf denen die Hanteln senkrecht stehen.

Wie den Abbildungen 5.6. und 5.7. zu entnehmen ist, stehen die einzelnen Se-Atome mit einer unterschiedlichen Anzahl von Tl-Atomen in Wechselwirkung: Se1 und Se5 sind von drei, Se6 ist von vier und Se2, Se3 sowie Se4 sind von fünf nächsten Tl-Atomen umgeben.

Abb. 5.6.: β-$Tl_4P_2Se_6$; Tl-Atome am P1-Oktaeder.

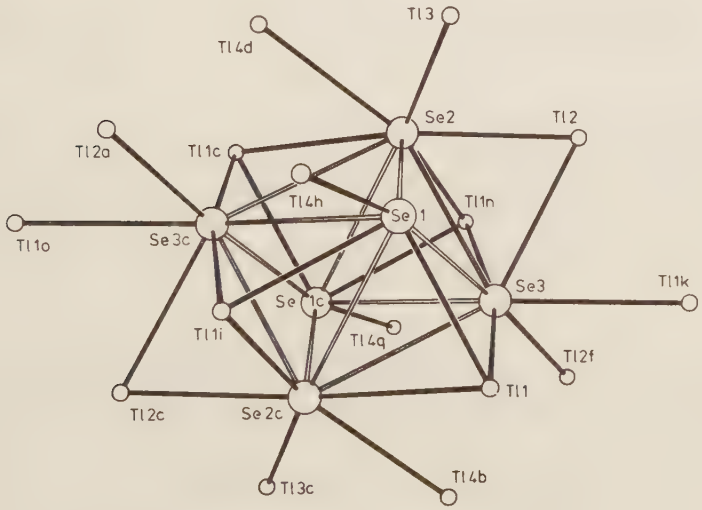
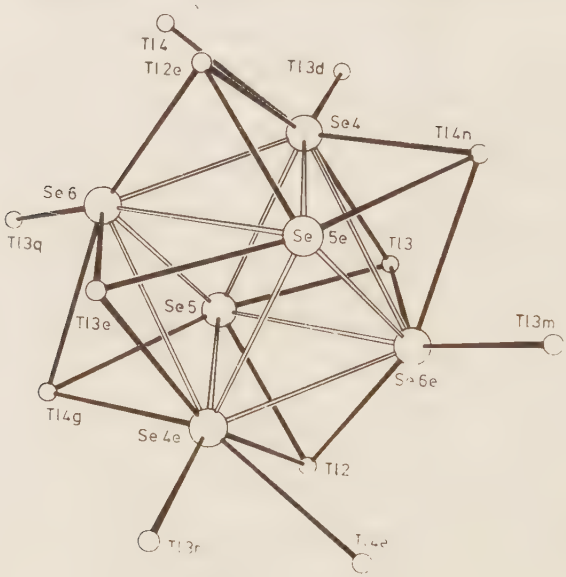


Abb. 5.7.: β-$Tl_4P_2Se_6$; Tl-Atome am P2-Oktaeder.



Schichten aus P1- und P2-Oktaedern folgen in [100] alternierend aufeinander. Die Schicht aus P1-Oktaedern (Abb. 5.8.) wird von Tl1, Tl2 und Tl4, die Schicht aus P2-Oktaedern (Abb. 5.9.) wird von Tl3 und Tl4 vernetzt. Zwischen den Schichten erfolgt in [100] Vernetzung durch Tl2, Tl3 und Tl4.

Die beobachteten Tl-Tl-Abstände (Tab. 5.8.) sind größer als der doppelte effektive Ionenradius von Tl^+ (Shannon (1976): 3.18Å), so daß hier keine Wechselwirkungen anzunehmen sind.

Tab. 5.8.: β-$Tl_4P_2Se_6$; kürzeste Tl-Tl-Abstände [Å].

Tl1-Tl2o 3.620(3)	Tl1-Tl4s 3.539(4)	Tl2-Tl3 4.005(3)
Tl2-Tl4f 4.023(3)	Tl3-Tl3d 3.727(5)	Tl3-Tl4d 3.745(4)

Abb. 5.8.: β-$Tl_4P_2Se_6$; Ausschnitt aus der Kristallstruktur; Blick entlang a*, Schicht aus P1-Oktaeder in 0.25≤x≤0.75.

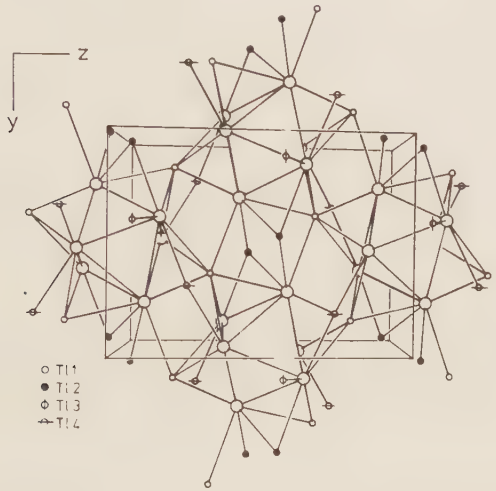
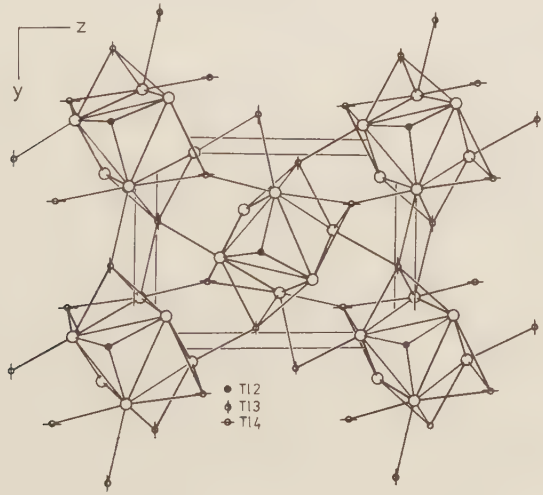


Abb. 5.9.: β-$Tl_4P_2Se_6$; Auschnitt aus der Kristallstruktur; Blick entlang a*, Schicht aus P2-Oktaeder in 0.75≤x≤1.25.



6. Zusammenfassung

In den Systemen Al-P-Se, In-P-Se und Tl-P-Se konnten die **Phasenbeziehungen** im Bereich der dort beobachteten intermediären Selenophosphate und Selenodiphosphate(IV) thermoanalytisch und röntgenographisch bestimmt werden. Im Al-System existieren das Selenophosphat $AlPSe_4$ und das Selenodiphosphat(IV) $Al_2P_2Se_9$. Im In-System wurde nur das bereits bekannte Selenophosphat(IV) $In_2P_2Se_9$ beobachtet. Im Tl-System tritt neben den bereits bekannten Phasen Tl_3PSe_4 und $Tl_4P_2Se_6$ eine Verbindung der Zusammensetzung $Tl_6P_2Se_7$ auf. $Tl_4P_2Se_6$ ist polymorph.
Nach **Röntgenpulveruntersuchungen** sind die Selenodiphosphate(IV) $Al_2P_2Se_9$ und $In_2P_2Se_9$ isotyp zu $Fe_2P_2Se_6$ mit statistischer Verteilung der M^{III}-Atome in 2/3-Besetzung auf den Posisitionen der Fe-Atome.

Quaternäre Phasen der Zusammensetzung $CuAlP_2Se_6$, $CuInP_2Se_6$ und $AgInP_2Se_6$ wurden hergestellt und mit Röntgenpulvermethoden untersucht. Die Verbindungen zeigen Strukturverwandtschaft zu $Fe_2P_2Se_6$; im Falle der Cu-Al-Phase liegt geordnete Verteilung der M^{I}- und M^{III}-Atome auf die entsprechenden Fe-Positionen vor.

Die **Kristallstrukturen** von $AlPSe_4$ und β-$Tl_4P_2Se_6$ wurden mit Einkristallmethoden bestimmt. In der Kristallstruktur von $AlPSe_4$ treten Ketten aus kantenverknüpften Se-Tetraedern auf, deren Zentren alternierend von Al- und P-Atomen besetzt sind. Parallel orientierte Ketten bilden Schichten, die so gestapelt sind, daß die Ketten von aufeinanderfolgenden Schichten um 90° gegeneinander verdreht sind. Die Kristallstruktur weist Ähnlichkeit mit der von $AlPS_4$ auf. In der Kristallstruktur β-$Tl_4P_2Se_6$ werden isolierte P_2Se_6-Oktaeder über Tl-Atome vernetzt. Neben Bindungen zu nur einzelen Se-Atomen benachbarter P2Se6-Oktaeder werden Bindungen zu zwei bzw. drei Se-Atomen benachbarter Oktaeder beobachtet, sodaß hier Kanten bzw. Flächen verbrückt werden.

7. Literaturverzeichnis

Blachnik, R. & A. Hoppe (1979)
"Präparation und thermochemische Untersuchungen von Verbindungen der Systeme Phosphor-Schwefel und Phosphor-Selen"
Z. anorg. allg. Chem. **457**, 91

Blees, P. (1986)
"Festkörper- und Strukturchemische Untersuchungen an Erden-III-Halogeniden sowie Chalkogenidhalogeniden des Aluminiums"
Dissertation, Universität Düsseldorf

Brauer, G. (1975)
"Handbuch der präparativen anorganischen Chemie"
Ferd. Enke Verlag, Stuttgart, 3. Auflage

Brusilovets, A.I. & N.V. Tepyakova (1974)
"Reaktion of phosphorus(V) selenide with metal selenides"
Russ. J. Inorg. Chem. **19**, 1732

Brusilovets, A.I. & T.I. Fedoruk (1977)
"Preparation of new hexachalcogenodiphosphates of certain metals"
Russ. J. Inorg. Chem. **22**, 1130

Buck, P. & C.D. Carpentier (1973)
"The crystal structure of gallium thiophosphate, $GaPS_4$"
Acta Cryst. **B29**, 1864

Carpentier, C.D.; R. Diehl & R. Nitsche (1970)
"Die Kristallstruktur des $InPS_4$"
Naturwiss. **57**, 393

Carpentier, C.D. & R. Nitsche (1974)
"Vapor growth and crystal data of the thio(seleno)-
hypodiphosphates $Sn_2P_2S_6$, $Sn_2P_2Se_6$, $Pb_2P_2S_6$, $Pb_2P_2Se_6$ and
their solid solutions"
Mat. Res. Bull. **9**, 401

Colombet, P.; A. Leblanc; M. Danot & J. Rouxel (1982)
"Structural aspects and magnetic properties of the lamellar
compound $Cu_{0.5}Cr_{0.5}PS_3$"
J. Solid State Chem. **41**, 174

Diehl, R. & C.D. Carpentier (1978)
"The structural chemistry of
indium phosphorus chalcogenides"
Acta Cryst. B**34**, 1097

Etman, M.; A. Katty; C. Levy-Clement & P. Lemasson (1982)
"Photoelektrochemical study of the
layered compound $In_{2/3}PSe_3$"
Mat. Res. Bull. **17**, 579

Fritz, I.J.; T.I. Isaacs & M. Gottlieb (1978)
"Structure and soft mode behavior
of two chalcogenide crystals"
Solid State Comum. **27**, 535

Gottlieb, M.; T.J. Isaacs; J.D. Feichtner &
G.W. Roland (1974)
"Acousto-optic properties of some chalcogenide crystals"
J. Appl. Phys. **45**, 5145

Hahn, H. & W. Klingen (1965)
"Über Sulfid- und Selenidphosphide des Eisens, Cobalts und
Nickels"
Naturwiss. **52**, 494

Isaacs, T.J.; M. Gottlieb & J.D. Feichtner (1974)
"Optoacustic proterties of
thallium phosphorous selenide, Tl_3PSe_4"
Appl. Phys. Lett. **24**, 107

International Tables for X-Ray Crystallography (1969)
Vol. IV, The Kynoch Press, Birmingham

Jandali, M.Z.; G. Eulenberger & H. Hahn (1978)
"Die Kristallstrukturen von $Hg_2P_2S_6$ und $Hg_2P_2Se_6$"
Z. anorg. allg. Chem. **447**, 105

Kastner, A. (1985)
"Thermoanalytische und röntgenographische Untersuchungen
im ternären System Tl-P-Se"
Schriftliche Hausarbeit im Rahmen der Ersten Staatsprüfung
für das Lehramt, Universität Düsseldorf

Katty, A.; S. Soled & A. Wold (1977)
"Crystall growth and charakterization of $In_{2/3}PSe_3$"
Mat. Res. Bull. **12**, 663

Keulen, E. & A. Vos (1959)
"The crystal structure of P_4Se_3"
Acta Cryst. **12**, 323

Klingen, W.; G. Eulenberger & H. Hahn (1968)
"Über Hexathio- und Hexaselenohypodiphosphate
vom Typ $M^{II}_2P_2X_6$"
Naturwiss. **55**, 229

Klingen, W.; G. Eulenberger & H. Hahn (1970)
"Über Hexacholkogenohypodiphosphate vom Typ $M^{II}_2P_2X_6$"
Naturwiss. **57**, 88

Klingen, W.; R. Ott & H. Hahn (1973)I
"Über die Darstellung und Eigenschaften von Hexathio- und Hexaselenohypodiphosphaten"
Z. anorg. allg. Chem. **396**, 271

Klingen, W.; G. Eulenberger & H. Hahn (1973)II
"Über die Kristallstrukturen von $Fe_2P_2Se_6$ und $Fe_2P_2S_6$"
Z. anorg. allg. Chem **401**, 97

Kniep, R. & A. Schaefer (1979)
unveröffentlicht

Kom, J.K. (1968)
"Les sulphophosphures et les sèlènio-phosphures de thallium Tl(PS$_2$), Tl(PS) et Tl(PSe$_2$), Tl(PSe)
C. R. Acad. Sc. Paris C**267**, 1312

Likforman, A. & M. Guittard (1974)
"Diagramm de phases du systeme indium-selenium
C. R. Acad. Sc. Paris C**279**, 33

Likformann, A.; D. Carrè & R. Hillel (1978)
"Structure Cristalline du Sèlèniure d'Indium In_2Se_3"
Acta Cryst. B**34**, 1

Monteil, Y. & H. Vincent (1977)
"A study of the amorphous domain for the system P-Se-S; Synhesis and charakterization of the amorphous compound P_4Se_{10}"
Z. anorg allg. Chem. **428**, 259

Morgant, G.; B. Legendre; S. Maneglier-Lacordaire & C. Souleau (1981)
"Le Diagramme D'Equilibre Entre Phases Du Systeme Thallium-Selenium. Relations Avec Les Domaines D'Existence De Verres"
Ann. Chim. Fr. **6**, 315

Popovic, S.; A. Tonejc; B. Grzeta-Plenkovic;
B. Celustka & R. Trojko (1979)
"Revised and new crystal data for indium selenides"
J. Appl. Cryst. **12**, 416

Rigin, V.I. & S.S. Batsanov (1967)
"Synthesis and properties of Thallium Chalcogenophosphides"
Inorg. Mater. (USSR) **3**, 721

Shannon, R.D. (1976)
"Revised effective ionic radii and systematic studies of
interatomic distances in halides and chalcogenides"
Acta Cryst. **A32**, 751

Simon A. (1971)
"Untersuchungen mit einer neuen Röntgenkamera:
Phasenumwandlungen in festem Bromwasserstoff"
J. Appl. Cryst. **4**, 138

Slavnova (1963)
"Polymorphism of In_2Se_3"
Russ. J. Inorg. Chem. **8**, 1161

Stasova, M.M. & B. K. Vainstein (1958)
"Determination of the structure of Tl_2Se by
the electron diffraction method"
Sov. Phys. Crystallogr. **3**, 140

Steigman, G.A. & J. Goodyear (1966)
"The crystallstructure of Al_2Se_3"
Acta Cryst. **20**, 617

Syassen, K. (1985)
unveröffentlicht

Toffoli, P.; P. Khoddad & N. Roier (1978)
"Structure cristalline de l'Hexaselenohypodiphosphat d'Argent, $Ag_4P_2Se_6$"
Acta Cryst. **B34**, 1779

Weiss A. & H. Schäfer (1960)
"Zur Kenntnis von Aluminiumthiophsphat $AlPS_4$"
Naturwiss. **47**, 495

Weiss, A. & H. Schäfer (1963)
"Zur Kenntnis von Bortetrathiophosphat BPS_4"
Z. Naturforsch. **18**b, 81

Herrn Prof. Dr. R. Kniep gilt mein besonderer Dank für seine großzügige wissenschafliche Förderung, stete Diskussionsbereitschaft und Anteilnahme am Fortgang dieser Dissertation.

Herrn Prof. Dr. A. Rabenau und Herrn Priv.-Doz. Dr. W. Weppner danke ich für die großzügige Unterstützung bei der Bearbeitung des Themas I dieser Dissertation und für das fördernde Interesse an dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. H.-H. Perkampus möchte ich für die übernahme des Korreferats danken.

Herrn Prof. Dr. D. Mootz danke ich für die Bereitstellung von Institutsmitteln.

Frau E.-M. Peters und Herrn Dr. K. Peters gilt mein Dank für die Hilfestellung bei der Bestimmung von Kristallstrukturen von Additionsverbindungen.

Allen denen, die durch Diskussions- und Hilfsbereitschaft zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben sei ebenfalls gedankt, insbesondere Herrn Dr. H. Wunderlich und Dr. W. Poll für ihre hilfreichen Hinweise zur Röntgenstrukturanalyse, Frau B. Schoch für die Messungen der Ionenleitfähigkeiten, Herrn Röthenbach für Guinier-Simon-Messungen, Frau R. Schmidt für die Unterstützung bei der Erstellung der Abbildungen und Frau A. van Schoonderwaldt für die Ausführung der Fotoarbeiten.

Offsetdruckerei Mauerstr. 110
H. Atrops + P. Höhne
5100 Aachen · Tel. 0241/49046